

Übergangsmetall-Carbonyl-Komplexe
mit
funktionellen Schwefelliganden

1901
—

Rolf Kury
—

Abrechnung der Kosten

Verrechnung der Kosten

Abrechnung der Kosten
zur Erläuterung der Verrechnung
der Kosten für die Kostenstellen
und die Kostenträger
- Prüfung der Kosten

Abrechnung der Kosten

Abrechnung der Kosten
zur Erläuterung

1991



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543108_0011

Übergangsmetall-Carbonyl-Komplexe

mit

funktionellen Schwefelliganden

18.2.81

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität
Freiburg im Breisgau



vorgelegt von

ROLF KURY
aus Teningen

1981

Dekan : Prof. Dr. Kurt Bauer
Leiter der Arbeit : Prof. Dr. Heinrich Vahrenkamp
Referent : Prof. Dr. Heinrich Vahrenkamp
Korreferent : Prof. Dr. Gerhard Thiele

Tag der Verkündung des Prüfungsergebnisses: 29. 9. 81





Meiner Mutter,

Marianne,

Christiane

und

Thomas

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1978 bis Januar 1981 im Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Heinrich Vahrenkamp

angefertigt. Ihm sei an dieser Stelle für seine Unterstützung und ständige Diskussionsbereitschaft aufrichtig gedankt. 

Für die Aufnahme der Massenspektren danke ich den Herren Dr. P. Merbach von der Universität Erlangen, Prof. Dr. H. Werner von der Universität Würzburg und Dr. K. Steinbach von der Universität Marburg.

Weiterhin danke ich allen Mitarbeitern des Lehrstuhls Anorganische Chemie II für ihre stete Hilfsbereitschaft, insbesondere Herrn Dr. H. Beurich für die Messung der ^1H -PFT-Kernresonanzspektren.

Inhaltsverzeichnis

Seite

<u>Einleitung</u>	1
-------------------------	---

Beschreibung der Ergebnisse

1. Reaktionen der dinuclearen zweifach-verbrückten Trimethylstannylthio- und Mercapto-Komplexe des Mangans und Rheniums ...	5
1.1 Versuche zur Darstellung von $(\text{CO})_8\text{Mn}_2\text{S}_2$	6
1.2 Versuche zur Darstellung von manganhaltigen Heteroclustern	7
1.3 Phosphansubstituierte Carbonyl-Komplexe des Mangans und Rheniums mit funktionellen Mercapto- und Trimethylstannylthio-Liganden	9
2. Reaktionen an mononuclearen Mercapto- und Trimethylstannylthio-Komplexen	26
2.1 Reaktionen der Mercapto-Komplexe am funktionellen SH-Liganden	26
2.2 Reaktionen der mononuclearen Trimethylstannylthio-Komplexe	33
2.3 Monomere Mercapto-Komplexe des Wolframs und des Molybdäns	46
2.4 Reaktionen der dreifach-trimethylphosphansubstituierten Trimethylstannylthio-Komplexe	52
3. Metallorganische Thioarsan- und Thiophosphan-Komplexe	54
3.1 Zweifach-phosphansubstituierte Carbonylkomplexe des Mangans und Rheniums mit funktionellen Thioarsan-Liganden	56
3.2 Organometall-Thiophosphan- und -Phosphansulfid-Komplexe des Mangans und des Rheniums	69

Experimenteller Teil

1. Allgemeines	75
2. Darstellung und Charakterisierung der erhaltenen Komplexe	77

	Seite
2.1 Reaktionen der Mercapto- und Trimethylstannylthio-Komplexe des Mangans und Rheniums	78
2.2 Reaktionen der mononuclearen Mercapto-Komplexe	84
2.3 Reaktionen der Trimethylstannylthiokomplexe <u>9a</u> und <u>b</u> mit Element-Halogeniden	90
2.4 Darstellung und Reaktionen der Mercapto-Komplexe <u>25</u> , <u>54</u> und <u>55</u>	94
2.5 Reaktionen der dreifach-phosphansubstituierten Komplexe <u>12a</u> und <u>b</u> mit Element-Halogeniden	96
2.6 Reaktionen der Thioarsan-Komplexe <u>35a</u> und <u>b</u>	98
2.7 Reaktionen der Thiophosphan- und Phosphansulfid-Komplexe <u>41b</u> und <u>42a</u>	109
<u>Zusammenfassung</u>	113
<u>Literaturverzeichnis</u>	116
<u>Verzeichnis der wichtigsten Komplexe</u> (Faltblatt)	123

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Abb.	Abbildung	L	Ligand
Ber.	berechnete Prozentwerte	m	mittel
Cp	Cyclopentadienyl	M, M'	Übergangsmetall oder Organometall-Einheit
d	Tag(e)	Me	Methylgruppe, CH ₃
D	Dublett	MeO	Methoxygruppe, CH ₃ O
d	chemische Verschiebung	μ	Brückenfunktion
E	Hauptgruppenelement	mer	meridional
EI-MS	Elektronenstoßionisations-Massenspektrum	min	Minute(n)
fac	facial	N	Summe von Kopplungskonstanten
FD-MS	Felddesorptions-Massenspektrum	NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Gef.	gefundene Prozentwerte	R	organischer Rest
Gl.	Gleichung	s	schwach oder Sekunde(n)
h	Stunde(n)	Sch	Schulter
Hal	Halogen	Schmp.	Schmelzpunkt
IR	Infrarot	ss	sehr schwach
i.Vak.	im Vakuum	sst	sehr stark
J	Kopplungskonstante	st	stark
		Temp.	Temperatur
		THF	Tetrahydrofuran
		Zers.	unter Zersetzung

EINLEITUNG

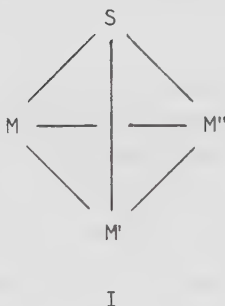
Die Chemie schwefelhaltiger Übergangsmetallcarbonyl-Komplexe wurde in den letzten Jahren eingehend untersucht^{1,2)}. Im Vordergrund standen hierbei biochemische, katalytische und strukturelle Aspekte¹⁾.

So wurden als aktive Zentren einiger Redoxproteine Übergangsmetall-Schwefel-Komplexe identifiziert¹⁻¹³⁾. Diese enthalten zum einen "labilen" Schwefel, der beim Ansäuern als Schwefelwasserstoff freigesetzt wird, zum andern sind sie über Thiofunktionen von Cysteinresten an die Proteinkette gebunden^{1,3,6)}. Charakteristisch ist hierbei, daß sich diese Zentren leicht durch chemische Methoden extrahieren und ohne Verlust der biochemischen Aktivität wieder in das ursprüngliche Protein einbauen lassen^{6,14)}. In einigen Fällen gelang die Synthese einfacher Modellspezies, die die Wirkungsweise dieser Redox-Zentren verdeutlichen¹⁵⁾.

Untersuchungen über katalytische Vorgänge wurden durch die Beobachtungen stimuliert, daß die Bildung und katalytische Aktivität von Metallcarbonylen durch Schwefel-Verunreinigungen zum Teil positiv beeinflußt werden¹⁶⁾. Andererseits wirken elementarer Schwefel und einige Schwefelverbindungen beispielsweise in der Oxo-Synthese als Katalysatorgifte^{17,18)}. Im Rahmen dieser bezüglicher Untersuchungen wurden so zahlreiche neue schwefelhaltige Metallcarbonyle aufgefunden¹⁷⁾.

Die ungewöhnliche Strukturchemie der Schwefelkomplexe zeigt sich besonders bei den schwefelhaltigen Organometall-Clustern, die in den letzten Jahren auch in unserem Arbeitskreis intensiv erforscht wurden¹⁹⁻²⁴⁾. Hierbei konnten auch asymmetrische Cluster vom Typ I erhalten werden, die auf Grund der Verschiedenartigkeit ihrer Gerüstatome chiral sind. Die thermische und konfigurationsstabilität dieser Verbindungen macht sie interessant im Zusammenhang der Cluster-Katalyse^{2,25-33)}, bei der hier auf optische Induktion gehofft

werden darf²³⁾.



(M, M', M'' = Organo-Übergangsmetall-Einheiten)

Ein Problem bei der gezielten Synthese solcher Cluster liegt darin, daß geeignete Ausgangsverbindungen meist sehr empfindlich sind²⁶⁾. So sind die für Schwefelcluster geeigneten Vorläufer des Typs II mit funktionellen Schwefelliganden bisher nur in geringer Zahl bekannt und nicht in allen Fällen bequem zu handhaben^{1,34-50)}. Der Grund hierfür liegt in der Basizität des Schwefels und der damit verbundenen Neigung zur CO-Substitution und Aggregation der Komplexe¹⁾.



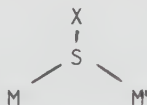
II

X = H, SnMe₃, CF₃, CH₃ etc.

Zur Stabilisierung solcher mononuclearer Komplexe gibt es mehrere Möglichkeiten. Einmal kann die Basizität des Schwefels durch Einführung stark elektronenziehender Substituenten am Schwefel, wie C₆F₅- oder CF₃-Gruppen,

gesenkt³⁵⁻³⁸⁾ oder die CO-Substitutionsneigung der Metalle durch Einführung elektronenreicher Liganden wie Cyclopentadienyl³⁹⁻⁴³⁾ oder Triorganophosphane⁴⁴⁻⁴⁶⁾ herabgesetzt werden. Weiterhin wurde in einigen Fällen ein freies Elektronenpaar am Schwefel durch Komplexbildung blockiert^{39,47-49)}. Das synthetische Potential solcher ungewöhnlicher Organothio- und Mercapto-Komplexe des Typs II liegt nicht nur in den freien Elektronenpaaren des Schwefels und der damit verbundenen Basizität, sondern auch im Rest X am Schwefel, der sich durch gängige Reaktionen der anorganischen Chemie prinzipiell in beliebiger Weise variieren lassen sollte. Dabei sollten sowohl neue Cluster, als auch neue mononucleare Komplexe mit ungewöhnlichen Schwefelliganden zugänglich sein.

Reaktionen unter Ausnutzung der Basizität des Schwefels wurden bereits ausführlich untersucht und führten zur Darstellung S-X-verbrückter Zweikernkomplexe des Typs III^{39,41,46,51)}. Dagegen beschränkten sich Untersuchungen am funktionellen S-X-Liganden in mononuclearen Komplexen im Falle von $X = \text{SnMe}_3$ auf die Umsetzung mit HCl, was unter Bildung von Me_3SnCl zu den entsprechenden SH-Komplexen führte^{45,46)}. Von den bisher untersuchten Reaktionen an diesen Mercapto-Verbindungen verlief lediglich der H/D-Austausch mit D_2O erfolgreich^{45,46)}. Dagegen blieben Versuche zur Metallierung mit Butyl-Lithium oder zur Methylierung durch Umsetzung mit Diazomethan ebenso erfolglos wie einige Oxidationsversuche⁴⁶⁾.



III

(M, M' = Organo-Übergangsmetall-Einheiten)

Der thematische Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit bestand nun darin, zu untersuchen, ob die für organische Mercaptane typischen Reaktionen⁵²⁻⁵⁸⁾ auf funktionelle SH-Liganden in Übergangsmetall-Komplexen des Typs II übertragen werden können und inwieweit sich gegebenenfalls der organische oder metallorganische Rest X dieser Verbindungen variieren läßt. Als erstes sollten hierzu die Darstellungsbedingungen einiger Komplexe des Typs II mit funktionellen SH- und S-SnMe₃-Liganden optimiert und gezielt weitere Vertreter dieser Art gesucht werden. Weiterhin sollte untersucht werden, ob sich auch Trimethylstannylthio-verbrückte Komplexe des Typs III darstellen lassen. Im Verlauf der Arbeit ergab sich schließlich, daß die Eigenschaften einiger der neu dargestellten Verbindungen eingehender untersucht werden mußten.

Erhofft war eine Erweiterung der M-S-X-Chemie, wobei sich diese durch die Übergangsmetall-Ligand-Gruppierung von der Chemie rein organischer Schwefelverbindungen unterscheiden sollte. Insgesamt konnten so neue Organo-Schwefel- und Hauptgruppenelement-Schwefel-Verbindungen sowie möglicherweise neue ungewöhnliche Komplexe erwartet werden.

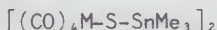
B E S C H R E I B U N G

D E R

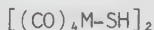
E R G E B N I S S E

1. Reaktionen der dinuclearen zweifach-verbrückten Trimethylstannylthio- und Mercapto-Komplexe des Mangans und Rheniums

Die dinuclearen zweifach-verbrückten Trimethylstannylthio- und Mercapto-Komplexe 1a und b⁵⁹⁾ bzw. 2a und b^{34,46)} sind seit längerem bekannt. Durch Umsetzung von 1a und b mit Element-Halogen-Verbindungen konnte, unter Abspaltung des entsprechenden Trimethylzinnhalogenids, der organische oder metallorganische Substituent am Schwefel in einigen Fällen variiert werden^{34,46,59)}. Als besonders nützlich erwies sich hierbei die Reaktion von 1a und b mit HCl/Ether die zu den Mercapto-Komplexen 2a und b führte^{34,46)}. Denn diese Mercapto-Verbindungen, von denen 2a auch durch Umsetzung von (CO)₅MnH mit Episulfiden gewonnen werden konnte⁶⁰⁾ enthalten in den SH-Funktionen neue Reaktivität.



1



2

a) M= Mn b) M= Re

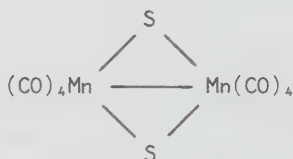
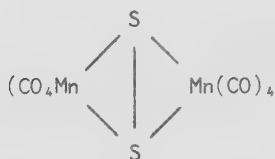
Weitere Untersuchungen an den Komplexen 1 und 2 erfolgten im Rahmen dieser Arbeit aus drei Gründen. Einmal bestand noch immer Interesse an einer Röntgenstrukturuntersuchung des Komplexes 3⁶¹⁾, der hierzu aus 1a oder 2a in einer unabhängigen Synthese dargestellt werden sollte. Weiterhin war zu untersuchen, ob sich 2a zum Aufbau manganhaltiger Hetero-Schwefel-Cluster des Typs I eignet und schließlich sollten die Umsetzungen von 1 und 2 mit Phosphanen optimiert werden.



3

1.1 Versuche zur Darstellung von $(\text{CO})_8\text{Mn}_2\text{S}_2$

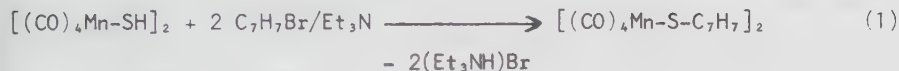
Haas et al. beschreiben, daß die Umsetzung von Dimangandecacarbonyl mit Bisfluorocarbonyldisulfan^{62,63} (FOC-SS-COF) zum Komplex 3 führt⁵⁴). Diese Reaktion konnte von uns nicht reproduziert werden⁶⁴). Unter Beachtung der 18-Elektronenregel läßt sich für 3 alternativ eine Struktur mit Disulfidbrücke⁶¹) oder mit Metall-Metall-Bindung⁶⁵) formulieren:



Da 1a und 2a den Mn_2S_2 -Vierring von 3 bereits enthalten, sollte es möglich sein aus ihnen den am Schwefel substituentenfreien Komplex 3 darzustellen. Hierzu wurde bereits in früheren Untersuchungen^{46,65}) 1a mit I_2 und 2a mit den Oxidationsmitteln AIBN, I_2 , DMSO und H_2O_2 umgesetzt. Während die Reaktion von 1a mit I_2 zwar zu einem neuartigen Mangancarbonyl-Sulfid, nicht jedoch zu 3, führte, erhielt man bei den Oxidationsversuchen an 2a in allen Fällen entweder sehr einfache Verbindungen oder Produktgemische, die weder durch Kristallisation noch säulenchromatographisch voneinander getrennt werden konnten^{46,65}).

In dieser Arbeit wurden mit Sauerstoff und Tropyliumbromid⁶⁶) als Oxidationsmittel drei weitere Versuche unternommen den Komplex 3 aus 1a oder 2a darzustellen. Mit Sauerstoff zersetzte sich 2a sehr langsam unter Bildung eines weißen Niederschlages, der in organischen Lösungsmitteln unlöslich war und keine CO-Gruppen mehr enthielt. Tropyliumbromid und 2a reagierten in Gegenwart von Triethylamin unter HBr -Abspaltung. Als weiteres Reaktionsprodukt wurde jedoch, gem. Gl.(1), ausschließlich der am Schwefel substituierte Komplex 4, anstelle der erwarteten Verbindungen 3 und Ditropyliden ($\text{H}_7\text{C}_7\text{-C}_7\text{H}_7$),

erhalten. Auch die Umsetzung von 1a mit Tropyliumbromid führte, unter Abspaltung von Me_3SnBr , zu 4 und nicht zu 3.



2a

4

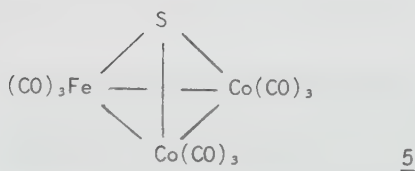
4 bildet orangefarbene nadelförmige Kristalle, die bei Raumtemperatur unter N_2 gelagert werden können und die sich ab 116°C unter Verpuffung und Graufärbung zersetzen. In Lösung zersetzt es sich innerhalb einiger Stunden quantitativ unter Bildung eines grauschwarzen Niederschlages. Damit schied auch die Möglichkeit aus, 4 durch Erhitzen in 3 zu überführen. Das Massenspektrum von 4 zeigt das Molekülion, die sukzessive Abspaltung der zwei C_7H_7 -Reste und dann das übliche CO-Abspaltungsschema.

Das NMR-Spektrum von 4 besteht aus einer Vielzahl von Signalen zwischen 6.66 und 2.36 ppm, auf deren Zuordnung verzichtet wird. Vergleichsweise einfach und mit dem der Ausgangsverbindung 2a direkt vergleichbar ist sein IR-Spektrum. Die 4 CO-Valenzschwingungen bei 2080 cm^{-1} , 2020 cm^{-1} , 2004 cm^{-1} und 1972 cm^{-1} (in C_6H_{12}) stimmen in Intensität und Lage mit den für 2a in Cyclohexan beobachteten etwa überein.

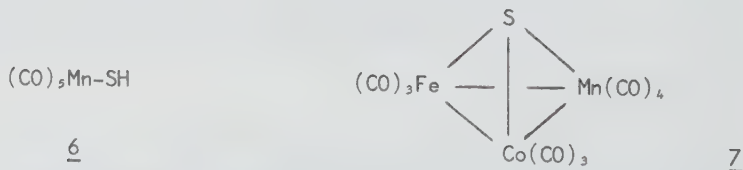
1.2 Versuche zur Darstellung von manganhaltigen Heteroclustern

Aus Eisenpentacarbonyl, Dicobaltoctacarbonyl und Ethylmercaptopan läßt sich unter Hydroformylierungsbedingungen in guter Ausbeute der Cluster 5 erhalten^{17,24}). 5 war Ausgangsverbindung zur Darstellung von Hetero-Schwefel-Clustern des Typs I^{20-24}). Mit einer in unserem Arbeitskreis an Methyliden-

tricobalt-Clustern entwickelten Methode^{67,68)} ließen sich sukzessive beide $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Gruppen in 5 durch isoelektronische Metall-Ligand-Einheiten ersetzen. Die hierdurch bisher dargestellten Cluster enthalten als Übergangsmetalle Co, Fe, Ru, Cr, Mo und W in solchen Kombinationen, daß mit den jeweiligen Liganden die 18-Elektronenregel erfüllt wird. Versuche, einen manganhaltigen Hetero-Schwefel-Cluster darzustellen, scheiterten bislang⁶⁹⁾.



Es wird angenommen, daß unter den Reaktionsbedingungen zur Darstellung von 5 einfache Carbonylhydride wie $(\text{CO})_4\text{FeH}_2$ oder $(\text{CO})_4\text{CoH}$ vorliegen⁷⁰⁾, die in Gegenwart des Schwefelüberträgers zu 5 aggregieren. Von 2a wiederum ist bekannt, daß es sich unter CO-Druck kurzzeitig zu 6 monomerisieren läßt^{34,35)}. Es bestand deshalb die Möglichkeit, daß sich aus 6 und den beiden unter Hydroformylierungsbedingungen angenommenen Bruchstücken der Cluster 7 bilden könnte.

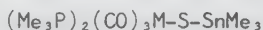
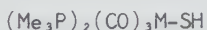


Der Verlauf der Reaktion von 2a mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ entsprach jedoch nicht der Erwartung. Erhalten wurde in sehr guter Ausbeute 5¹⁷⁾, das IR-spektroskopisch und durch ein Derivat eindeutig charakterisiert werden konnte (vgl. Abschnitt 3.1). Da 5 unter den eingangs dieses Abschnittes beschriebenen Bedingungen billiger und ebenfalls in guter Ausbeute erhalten wird, war

das Ergebnis dieser Umsetzung enttäuschend. Positiv kann allerdings konstatiert werden, daß 2a als Schwefelüberträger geeignet ist und daß möglicherweise nur die Bedingungen variiert werden müßten, um doch noch zu einem manganhaltigen Heterocluster zu gelangen. Einige weitere Versuche dieser Art, unter Variation der Reaktionsbedingungen, blieben bislang ohne Erfolg.

1.3 Phosphansubstituierte Carbonyl-Komplexe des Mangans und Rheniums mit funktionellen Mercapto- und Trimethylstannylthio-Liganden

Ziel dieser Arbeit war es, die Reaktivität funktioneller Schwefel-Liganden in metallorganischen Komplexen eingehender zu untersuchen. Am besten geeignet hierzu erschienen möglichst einfache mononucleare Verbindungen. Sie ließen einen übersichtlichen Reaktionsverlauf erwarten und sie sollten allgemein löslicher und damit besser zu handhaben sein als di- oder oligomere Komplexe. Aus diesem Grund sollten die Darstellungsbedingungen der bekannten funktionellen Schwefel-Komplexe 8a und b^{45,46)} und 9a^{45,46,71)} optimiert und weitere Komplexe dieser Art dargestellt werden.



8

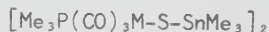
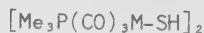
9

a) M= Mn b) M= Re

1.3.1 Trimethylphosphan-Komplexe

Zu Beginn dieser Arbeit war bekannt, daß man durch Umsetzung der Zweikernkomplexe 1 und 2 mit Trimethylphosphan im ersten Schritt die Komplexe 10 und 11

erhält, in denen je ein CO-Molekül pro Metallatom durch einen Phosphanliganden ersetzt ist^{45,46)}. Durch Umsetzung mit Me₃P im Überschuß wurden aus 2a und b die mononuclearen Mercapto-Komplexe 8a und b^{45,46)} und aus 1a die Trimethylstannylthio-Verbindung 9a^{45,46,71)} erhalten. Problemlos jedoch verlief nur die Darstellung der Mercapto-Komplexe 8a und b^{45,46)}.



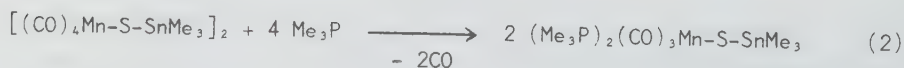
10

11

a) M= Mn b) M= Re

Der Mangan-Komplex 8a kann sowohl in Form des mer-trans- als auch des fac-Isomeren erhalten werden, wobei sich das letztere rasch und quantitativ in das mer-trans-Isomere umwandelt^{45,46)}. 8b dagegen, das zunächst ebenfalls als fac-Isomeres anfällt, läßt sich erst nach längerer Zeit bei erhöhter Temperatur in das mer-trans-Isomere umlagern. (Die Stereochemie der Verbindungen wird bei der Diskussion der Spektren in Abschnitt 1.3.3 ausführlich erörtert).

Erhebliche Schwierigkeiten bereitet die Reindarstellung des Trimethylstannylthio-Komplexes 9a^{45,46,71)}. Auf dem üblichen Sytheseweg zu zweifach-organo-phosphansubstituierten Carbonyl-Schwefel-Komplexen des Mangans und Rheniums, der in Gleichung (2) am Beispiel der Umsetzung von 1a mit Me₃P zu 9a aufgezeigt wird, erhält man 9a als Gemisch der mer-trans- und fac-Isomere.



1a

9a

Probleme bereitete hierbei, daß diese Umsetzung in stöchiometrischen Mengen

der Reaktanden nur sehr langsam und unvollständig ablief. Mit einem Überschuß an Me_3P andererseits führte diese Reaktion bereits teilweise zum dreifach Me_3P -substituierten Komplex 12a. In beiden Fällen, sowohl bei unvollständiger Umsetzung als auch in Gegenwart von 12a, gelang es nicht, das Isomere ngemisch von 9a kristallin zu erhalten.



12a

Auch frei von zusätzlichen Verunreinigungen konnte das Isomere ngemisch von 9a nur schwer zur Kristallisation gebracht werden. Aus diesem Grund wurde versucht, 9a durch Erhitzen in ein einheitliches Isomer zu überführen, das dann möglicherweise leichter kristallisieren sollte. Die Verteilung der Isomere in 9a von ungefähr 1:1 wurde jedoch auch durch mehrtägiges Erhitzen auf 100°C (in Benzol) nicht beeinflusst. Dies ist insofern ungewöhnlich, als von den strukturell vergleichbaren Halogenkomplexen $(\text{R}_3\text{P})_2(\text{CO})_3\text{M-Hal}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) bekannt ist, daß das kinetisch begünstigte fac-Isomere in allen Fällen in das thermodynamisch stabilere mer-trans Isomere umgelagert werden kann^{72,73}).

Die Mercapto-Komplexe 8a und b reagierten in Gegenwart eines Überschusses an Trimethylphosphan ebenfalls zu den dreifach- Me_3P -substituierten Verbindungen 13a und b. Während die Umsetzung zum Rhenium-Komplex 13b hierbei quantitativ erfolgte⁷¹⁾, scheiterten alle Versuche, 13a auf diese Weise rein darzustellen. Auch bei längeren Reaktionszeiten und einem großen Überschuß an Trimethylphosphan wurde stets ein Gemisch erhalten, in dem 13a nur etwa zur Hälfte neben der Ausgangsverbindung 8a vorlag. Erst durch Bestrahlung von 8a in Gegenwart von Me_3P setzte es sich vollständig zu 13a um und kristallisierte dabei nach langsamem Abkühlen direkt aus dem Reaktionsgemisch in sehr guter Ausbeute aus. Überraschend war jedoch das Verhalten von 13a in Lösungen, die frei

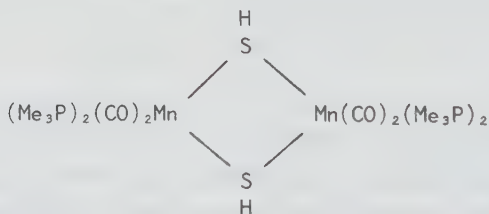
von Trimethylphosphan sind. Unter diesen Bedingungen beobachtete man rasch das Auftreten eines weißen Niederschlages und die teilweise Rückreaktion zu 8a. Bei einer ungefähr äquimolaren Verteilung von 13a : 8a kam die Rückreaktion zum Stillstand. Dies liegt wahrscheinlich daran, daß sich durch teilweise Zersetzung von 13a genügend freies Me_3P gebildet hat, um das restliche 13a zu stabilisieren.



13

a) M= Mn b) M= Re

Da das Schwefelatom in 13a über zwei freie Elektronenpaare verfügt und somit starke Lewis-basische Eigenschaften besitzt, hätten im Verlauf der Zersetzung von 13a auch höher aggregierte SH-verbrückte Ketten oder Ringe wie beispielsweise 14 entstehen können; für deren Bildung gab es spektroskopisch allerdings keine Hinweise.



14

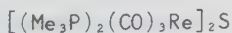
Leitete man einige Stunden CO durch Lösungen von 13a, erhielt man quantitativ mer-trans-8a als stereochemisch einheitliches Isomer zurück. Von mit 13a vergleichbaren Halogen-Komplexen $(\text{R}_3\text{P})_3(\text{CO})_2\text{M-Hal}$ ist bekannt⁷²⁾, daß die Leichtigkeit des Austausches von Organophosphan-Liganden gegen CO nicht vom Donor-Akzeptor-Verhalten der Phosphanliganden abhängt, sondern ausschließlich von sterischen Faktoren. Mangankomplexe reagieren bei milderer Bedingungen als die entsprechenden Rhenium-Komplexe, und sperrige Liganden werden leicht

wieder gegen CO ausgetauscht als sterisch weniger anspruchsvolle⁷²⁾. Damit bot es sich an, 13a statt mit CO mit $(\text{MeO})_3\text{P}$ umzusetzen, das ein guter π -Akzeptor, aber sterisch weniger anspruchsvoll als Me_3P ist^{74,75)}. Da die Reaktion von 13a mit CO zu stereochemisch einheitlichem 8a führte, konnte mit $(\text{MeO})_3\text{P}$ ein ebenfalls einheitlicher Mercapto-Komplex 15 erwartet werden. Die Reaktion verlief jedoch nicht selektiv. Obgleich die analytisch gefundene Zusammensetzung der isolierten Substanz der für 15 geforderten entspricht, belegen die IR- und NMR-Spektren eindeutig (vgl. Abschn. 1.3.3), daß ein Gemisch von mehreren Isomeren vorliegt, wovon eines allerdings überwiegt.



15

Der bis zu Beginn dieser Arbeit unbekannte Trimethylstannylthio-Komplex 9b ließ sich, in Analogie zur Darstellung von 9a, aus 1b und einem Überschuß an Me_3P nach längeren Reaktionszeiten erhalten. Daneben bildete sich in geringer Menge die dinucleare Rheniumverbindung 16, in der die beiden Rheniumatome über ein substituentenfreies Schwefelatom verbrückt sind. Der zu 16 analoge selenverbrückte Komplex 17 wurde ebenfalls in unserem Arbeitskreis erstmals dargestellt^{46,76-78)}.



16

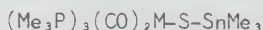


17

Die Struktur von 17 wurde kristallographisch ermittelt⁷⁶⁻⁷⁸⁾. Die CO-Gruppen in den beiden $(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{CO})_3\text{Re}$ -Einheiten sind facial angeordnet, was insgesamt zu einer (nur leicht verzerrten) oktaedrischen Umgebung am Rhenium führt. Die IR- und NMR-Spektren von 16 und 17 unterscheiden sich praktisch nicht. (vgl.

Tabellen 1 und 2). Daher kann man annehmen, daß die beiden Komplexe auch strukturell gleich aufgebaut sind. Ungewöhnlich an diesen beiden Verbindungen ist, daß sie trotz der freien Elektronenpaare am Schwefel bzw. Selen stabil sind. Andere Carbonylmetall-Chalkogenide konnten dagegen nur als Mehrkernkomplexe mit mindestens dreibindigen Chalkogenatomen isoliert werden^{1,79)} oder sind durch zusätzliche Brückenatome stabilisiert⁸⁰⁾. Auch völlig carbonylfreie Bis(organometall)-sulfide sind bisher nur in geringer Zahl bekannt⁸¹⁻⁸³⁾. Die erstaunliche Stabilität von 16 kann darauf beruhen, daß Rhenium als Element der dritten Übergangsreihe gegenüber CO-Substitution relativ inert ist^{35,84,85)} und daß die Lewis-Acidität der Rheniumatome dadurch herabgesetzt wird, daß die Trimethylphosphan-Liganden die Elektrophilie an den Metallatomen erhöhen. Für den Reaktionsweg, auf dem sich 16 bildete, ergaben sich aus den Spektren keine Hinweise.

Während sich bei der Darstellung von 9a aus 1a und Me_3P (vgl. Gl.(2), S.10) teilweise der dreifach- Me_3P -substituierte Komplex 12a bildete, ergaben sich aus der Umsetzung von 1b mit Me_3P spektroskopisch keine Hinweise auf den Rhenium-Komplex 12b. Sowohl 12a als auch 12b ließen sich jedoch analog zur Darstellung von 13a, nämlich durch Bestrahlung von 9a bzw. 9b in Gegenwart von Trimethylphosphan, rein darstellen.



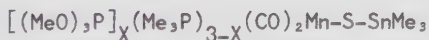
12

a) $\text{M} = \text{Mn}$ b) $\text{M} = \text{Re}$

Wie auch bei vergleichbaren dreifach-Organophosphan-substituierten Halogenverbindungen⁷²⁾ und den Mercapto-Komplexen 13 beobachtet wurde, erwies sich der Mangan-Komplex 12a als deutlich labiler als die analoge Rhenium-Verbindung 12b. Ebenso wie 13a zu 8a zersetzte sich auch 12a in Lösungen, die frei von Trimethylphosphan waren, unter teilweiser Bildung der Ausgangsverbindung 9a. Durch Umsetzung mit CO ließ sich auch hier die Rückreaktion quantitativ

führen. Während aber auf diese Art aus 13a stereochemisch einheitliches mer-trans-8a erhalten wurde, führte die Umsetzung von 12a mit CO zu einem Gemisch der beiden Stereoisomere von 9a. Im Fall des Rheniumkomplexes 12b ließ sich dagegen die Rückreaktion mit CO auch in siedendem Benzol nicht erzwingen.

Die Umsetzung von 12a mit $(\text{MeO})_3\text{P}$ anstelle von CO führte zu einem Produktgemisch, in dem sich spektroskopisch die Komplexe 18 nachweisen ließen. Es gelang jedoch nicht, einen dieser Komplexe zu isolieren und eindeutig zu charakterisieren. Aus diesem Grund wurde versucht, die Gemische säulenchromatographisch zu trennen. Wie auch für 9a früher schon beobachtet worden war^{45,46)}, wurde hierbei die Schwefel-Zinn-Bindung hydrolytisch gespalten. Dies wurde durch die NMR-Spektren belegt. Beobachtet wurden mehrere Signale im Bereich der SH-Protonen, jedoch keines für eine Me_3Sn -Gruppe. Weiterhin konnte aus der Anzahl der Signale für die Methoxy- und Methylphosphan-Protonen ebenso wie auch aus den IR-Spektren geschlossen werden, daß die entstandenen Mercapto-Komplexe stereochemisch nicht einheitlich waren.

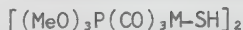


18

1.3.2 Trimethoxyphosphan-Komplexe

Um die experimentellen Schwierigkeiten bei der Darstellung der funktionellen Schwefelkomplexe 8 und 9 zu umgehen, wurde bereits früher versucht, Me_3P durch das zwar weniger basische, aber auch sterisch weniger anspruchsvolle $(\text{MeO})_3\text{P}$ ^{74,75)} zu ersetzen⁷¹⁾. Die Umsetzung des Mangankomplexes 1a mit Trimethoxyphosphan führte dabei zu 19a, in dem je eine CO-Gruppe pro Metallatom durch einen Phosphitliganden ersetzt ist. Durch Ausweitung dieser Unter-

suchungen auf 1b und 2a und b konnten jetzt die Zweikernkomplexe 19b und 20a und b dargestellt werden.

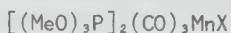


19

20

a) M= Mn b) M= Re

Eine weitergehende Reaktion mit einem Überschuß an Trimethoxyphosphan konnte nur für die beiden Mangan-Komplexe 19a und 20a beobachtet werden. Analysenrein fiel hierbei jedoch nur die mononucleare SH-Verbindung 21 an. Der entsprechende Trimethylstannyl-Thio-Komplex 22 konnte nur als verunreinigtes Öl erhalten werden. Daher wurde versucht, 22 durch Umsetzung mit HCl/Ether in 21 zu überführen und damit indirekt zu charakterisieren. Isoliert wurde hierbei aber ausschließlich 23, das unter Spaltung der Mangan-Schwefel- und nicht der Zinn-Schwefel-Bindung entstanden war.



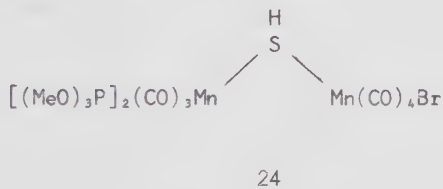
21 X= SH

22 X= S-SnMe₃

23 X= Cl

Die Verbindung 21 läßt sich in Lösung kurzzeitig an der Luft handhaben (Aufnahme der IR-Spektren). Als Feststoff zersetzt sie sich aber selbst unter N₂ bei Raumtemperatur innerhalb weniger Tage quantitativ. Da die ersten erhaltenen Analysenwerte aus diesem Grund nicht befriedigend waren, wurde versucht unter Ausnutzung der Basizität der Mercapto-Gruppe von 21 ein kristallines Derivat zu erhalten. Hierzu wurde es mit Pentacarbonylmanganbromid umgesetzt. Dies sollte unter Substitution eines CO-Liganden am (CO)₅MnBr zu einer Verbindung 24 führen, die mit einer Mercaptobrücke und einem Halogenliganden bifunktionell wäre. Statt 24 wurde jedoch ein Gemisch aus drei Verbindungen er-

halten, für deren Bildung kein Mechanismus vorgeschlagen werden kann. Direkt aus der Reaktionslösung fiel $[(CO)_4Mn-SH]_2$ 2a^{34,60)} aus, nach starkem Einengen kristallisierte die zu 23 analoge Bromverbindung $[(MeO)_3P]_2(CO)_3MnBr$ ³⁶⁾ aus und schließlich blieb als hochviskoses Öl $[(MeO)_3P](CO)_4MnBr$ ⁸⁷⁾ zurück.



Die Rhenium-Komplexe 19b und 20b ließen sich auch mit einem großen Überschuß an Trimethoxyphosphan und bei längeren Reaktionszeiten nicht in mononucleare Verbindungen überführen. Auch die Umsetzung mit Trimethylphosphan führte nicht zu derartigen Komplexen. Vielmehr wurde $(MeO)_3P$ teilweise gegen Me_3P ausgetauscht. Dabei wurden die bereits früher beschriebenen Komplexe 10b und 11b erhalten^{45,46)}. Trimethoxyphosphan ist damit zur Stabilisierung mononuclearer Übergangsmetallcarbonyl-Schwefel-Komplexe weniger geeignet als Trimethylphosphan.

1.3.3 Spektren und physikalische Charakterisierung

Die IR- und NMR-Spektren sowie die physikalische Charakterisierung der in Abschnitt 1.3 beschriebenen neuen Verbindungen sind in den Tabellen 1, 2 und 3 zusammengefaßt.

Die Stellung der Liganden in oktaedrischen Komplexen $(R_3P)_2(CO)_3M-X$ erlaubt drei Isomere, die in Abb.1 einander gegenübergestellt werden. Eine Aussage über die Stellung der Liganden im Komplex ist aufgrund der Anzahl der IR-

aktiven CO-Valenzschwingungen nicht möglich, da für alle drei Isomere drei Banden erwartet werden. Wie das Studium vergleichbarer Komplexe lehrt^{72,73)}, ist das mer-cis-Isomere unwahrscheinlich. Damit kommen nur noch die mer-trans- und fac-Isomere in Frage. Diese unterscheiden sich jedoch in den relativen Intensitäten ihrer CO-Valenzschwingungen beträchtlich⁸⁸⁾.

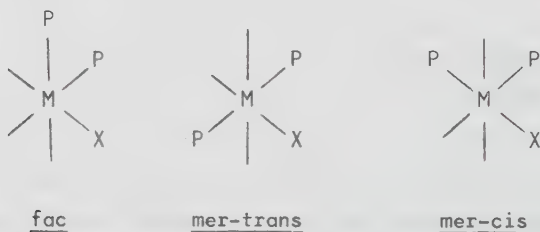


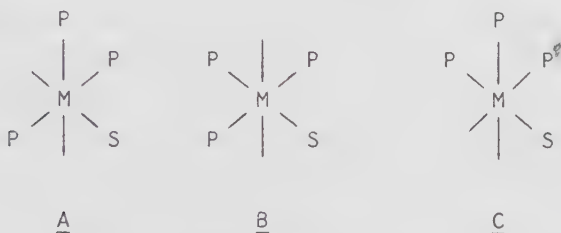
Abb.1 Mögliche Stereoisomere von Komplexen des Typs $(R_3P)_2(CO)_3M-X$

Für das fac-Isomere mit C_s -Symmetrie beobachtet man drei sehr starke $\nu(CO)$ -Banden ($2A' + A''$)^{45,46,72,73,88,89)}. Dagegen tritt bei mer-trans-Anordnung der Liganden (Punktgruppe C_{2v} , $2A_1 + B_1$) die kurzwellige $\nu(CO)$ -Bande nur sehr schwach auf^{45,46,72,73,88-91)}. Die Zuordnung der Isomere der Komplexe 9a und b ist somit gewährleistet.

Das IR-Spektrum des schwefelverbrückten Zweikernkomplexes 16 ähnelt in seiner Form keinem der Spektren der monomeren Verbindungen. Es ist jedoch, wie aus Tabelle 1 hervorgeht, sowohl bezüglich der Bandenlage als auch der relativen Intensitäten der CO-Valenzschwingungen direkt mit dem Spektrum des analogen selenverbrückten Komplexes 17 vergleichbar. Da die Struktur des letzteren kristallographisch ermittelt wurde⁷⁶⁻⁷⁸⁾ und da sich auch die NMR-Spektren (vgl. später und Tabelle 2) von 16 und 17 praktisch nicht unterscheiden kann mit einiger Sicherheit angenommen werden, daß die beiden Komplexe die gleiche Struktur haben. Für den Komplex 21 steht sein IR-Spektrum im Einklang

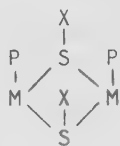
mit der angenommenen mer-trans-Anordnung der Liganden.

Die IR-Spektren der dreifach-phosphansubstituierten Komplexe 12 und 13 zeigen 2 ν -CO-Banden etwa gleicher Intensität. Von den drei möglichen Strukturen A, B und C kann nur B ausgeschlossen werden, da man für B nur eine starke Bande im CO-Valenzschwingungsbereich vorhersagen würde.

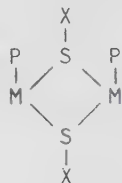


Für die Isomere A und C (beide C_s -Symmetrie) erwartet man je 2 IR-aktive Banden ($2A'$ bzw. $A' + A''$). Mechanistische Erwägungen sprechen eher für A. Denn, wie nähere Untersuchungen zeigten, wird beim Vorhandensein guter Donorliganden wie Schwefel oder Trimethylphosphan⁹²⁾ eine Substitution cis-ständiger CO-Gruppen (gute π -Akzeptoren⁹³⁾ bevorzugt. Damit sollte auch unter den drastischen Reaktionsbedingungen bei der Darstellung von 12 bzw. 13 bevorzugt eine CO-Gruppe cis zum SR-Liganden und cis zu den beiden Phosphanliganden in 8 und 9 abgespalten werden. Dies würde zum Isomer A führen, und zwar unabhängig davon, ob die Ausgangsverbindung eine fac- oder mer-trans-Geometrie hatte. Theoretische Berechnungen an Carbonylmanganbromiden ergaben ferner, daß solche Verbindungen mit einem Donorliganden in trans-Stellung zum Bromatom instabil sein sollten^{94,95)}. Die Ligandenanordnung A der Komplexe 12 und 13 entspricht damit der von bekannten dreifach-Trimethylphosphan-substituierten Halogencarbonyl-Komplexen^{72,73)} des Mangans und Rheniums. In den Zweikern-Komplexen 19b und 20a und b erlaubt die Anordnung der Gruppen X und Me_3P in Bezug auf das M_2S_2 -Viereck die fünf Isomere D - H. Die IR-Spektren im CO-Valenzschwingungsbereich, die wenig auf die Stellung der X-Gruppen anspre-

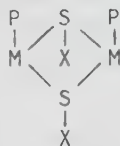
chen^{35,45)}, unterscheiden im wesentlichen zwischen der syn- (D, E, F) und der anti- (G, H) Stellung der beiden Phosphanliganden.



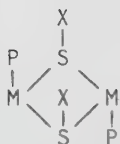
D



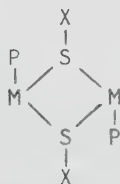
E



F



G



H

Für die syn-Stellung werden fünf, für die anti-Stellung drei IR-aktive Schwingungen erwartet^{45,46,91)}. Tatsächlich beobachtet man für die Trimethoxyphosphan-substituierten Rhenium-Komplexe 19b und 20b das auch für die entsprechenden Trimethylphosphan-substituierten Komplexe 10 und 11^{45,46)} typische Muster der CO-Valenzschwingungen. Sie liegen damit in Form der syn-Isomeren D, E oder F vor. Unter dem Einfluß des verglichen mit Me₃P schlechteren σ-Donor- und besseren π-Akzeptor-Liganden (MeO)₃P^{74,75,92)} sind die CO-Valenzschwingungen um durchschnittlich 15-20 cm⁻¹ nach höheren Wellenzahlen verschoben. Auffallend ist nur, daß sowohl bei 19b als auch bei 20b die langwellige CO-Bande leicht aufgespalten ist. Dies kann auf eine Symmetriestörung im Molekül zurückzuführen sein. Eine weitergehende Aussage über die Stereochemie ist für die Mercapto-Komplexe 20a und b möglich. So erwartet man für die SH-Valenzschwingungen bei syn-Stellung der H-Atome zwei, bei anti-Stellung eine IR-

Bande. Daraus, daß das IR-Spektrum von 20a im CO-Valenzschwingungsbereich nur drei Banden und für die SH-Gruppe nur eine Schwingung zeigt, geht hervor, daß 20a mit großer Wahrscheinlichkeit als Isomer H vorliegt. 20b dagegen sollte aufgrund der fünf IR-aktiven CO- und der zwei SH-Schwingungen als Isomer D oder F vorliegen.

Tabelle 1 IR-Spektren der in Abschnitt 1.3 beschriebenen Komplexe des Mangans und Rheniums

Komplex	CO-Valenzschwingungen			ν -(SH) ^{a)}	
mer-trans- <u>9a</u>	2022s	1934sst	1903st		
fac- <u>9a</u> ^{b)}	2018st	1942st	1903sst		
mer-trans- <u>9b</u>	2038s	1936sst	1897st		
fac- <u>9b</u>	2022st	1945st	1900sst		
<u>12a</u>	1924st	1847st			
<u>12b</u>	1932st	1849st			
<u>13a</u>	1925st	1851sst		2570s	
<u>15</u>	1942sst	1876st	1864st	2568s	
<u>16</u>	2021st	1940m	1873sst		
<u>17</u>	2021st	1948m	1879sst		
<u>19b</u>	2038st	2018m	1945s		
	1928sst	1908sst	1903st (Sch)		
<u>20a</u>	2022sst	1952st	1919sst	2568m	
<u>20b</u>	2056st	2038m	1964s		
	1948st	1923sst	1918st (Sch)	2575s	2520ss
<u>21</u>	2044s	1961sst	1937m	2580s	2540ss
				2434ss	2384s

a) in KBr

b) wurde nur im Isomerengemisch beobachtet

In den NMR-Spektren zweifach-triorganophosphansubstituierter Komplexe des Typs $(R_3P)_2(CO)_3M-X$ werden durch Kopplung der Organophosphan-Liganden miteinander Pseudotripletts erhalten. Die Signalformen variieren dabei je nach Stellung der Liganden zueinander und hängen überraschenderweise auch vom Zentralatom M ab. Mit Me_3P -Liganden wurden bei allen in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen und bei allen bereits früher beschriebenen Komplexen dieses Typs^{45,46,72,73} Pseudotripletts erhalten und zwar unabhängig von der Art der X-Gruppe (X= z.B. Halogen, -SR). In den Extremfällen handelt es sich um 2:1:2- bzw. um 1:2:1-Pseudotripletts, die Übergänge dazwischen sind jedoch fließend. Meist werden zwei scharfe äußere Signale und ein breites, schwaches inneres Signal erhalten (dieser Typ wird in Tab.2 mit A bezeichnet) oder drei Signale von ungefähr gleicher Intensität (Typ B). Nur in wenigen Fällen wird ein 1:2:1-Triplett erhalten (Typ C). Die NMR-Spektren der Rhenium-Verbindungen stimmen hierbei in ihren Signalformen etwa mit denjenigen überein, die aus der Theorie erwartet werden^{96,97}.

Dies gilt nicht für die NMR-Spektren der im Verlauf dieser Arbeit dargestellten Mangan-Komplexe. Bei facialer Anordnung der Liganden wird in den Spektren von Mangan-Verbindungen stets ein ungefähres 1:1:1- und bei mer-trans-Anordnung stets ein 2:1:2-Pseudotriplett erhalten. Ein unterschiedliches Verhalten der NMR-Spektren von Mangan- und Rhenium-Verbindungen scheint auch bei anderen Komplexen des Typs $(Me_3P)_2(CO)_3M-X$ vorzuliegen^{45,46,51,72,73}. Damit kann man bedingt auch die NMR-Spektren zu einer Aussage bezüglich der Stereochemie dieser Verbindungen heranziehen.

Die NMR-Spektren der Tris-Trimethylphosphan-substituierten Komplexe 12a und b und 13b lassen sich im Trimethylphosphan-Bereich zwanglos mit der angenommenen Struktur A erklären. Die beobachteten Tripletts und Dubletts im Intensitätsverhältnis 2:1 gehören dann zu den zwei trans-ständigen bzw. zu dem einen hierzu cis-ständigen Me_3P -Liganden. Für die Me_3Sn -Gruppe wird in 12a und b zusätzlich je ein Signal beobachtet, das nicht aufgespalten ist. Für das SH-Proton in 13a erhält man ein 1:2:1/1:2:1-Doppeltriplett. Dies ließe

Tabelle 2 NMR-Spektren der mono- und dinuclearen organophosphansubstituierten Komplexe $[\text{R}_3\text{P}(\text{CO})_3\text{M-X}]_2$, $(\text{R}_3\text{P})_2(\text{CO})_3\text{M-X}$ und $[(\text{R}_3\text{P})_2(\text{CO})_3\text{M}]_2\text{X}$ des Mangans und Rheniums

Komplex	Organo- phosphan	$\delta(\text{R}_3\text{P})$	J bzw. $N^a)$	Signal- form ^{a)}	X	$\delta(\text{X})$	J
mer-trans-9a	Me_3P	1.29	8.0	A	S-SnMe ₃	0.48	
fac-9a	Me_3P	1.06	8.3	B	S-SnMe ₃	0.59	
mer-trans-9b	Me_3P	1.43	7.7	C	S-SnMe ₃	0.45	
fac-9b	Me_3P	1.18	8.2	A	S-SnMe ₃	0.58	
12a	Me_3P	1.33	6.8	B	S-SnMe ₃	0.57	
		1.11	6.4	D			
12b	Me_3P	1.46	6.8	C	S-SnMe ₃	0.55	
		1.18	6.0	D			
13a	Me_3P	1.28	6.5	B	SH	- 3.80	b)
15	Me_3P	1.42	7.5	B	SH	- 3.90	16.7 ^{c)}
	$(\text{MeO})_3\text{P}$	3.32	9.8	D		- 2.43	
16	Me_3P	1.35	8.0	A	S		
17	Me_3P	1.37	7.8	A	Se		
19b	$(\text{MeO})_3\text{P}$	3.54	10.9	D	S-SnMe ₃	0.58	
20a	$(\text{MeO})_3\text{P}$	3.52	11.4	D	SH	- 2.30	17.1 ^{c)}
20b	$(\text{MeO})_3\text{P}$	3.34	11.2	D	SH	- 0.60	13.0 ^{c)}
21	$(\text{MeO})_3\text{P}$	3.66	11.1	B	SH	- 3.70	11.6 ^{c)}

a) Für alle Komplexe des Typs $(\text{R}_3\text{P})_2(\text{CO})_3\text{M-X}$ werden Pseudotripletts beobachtet. Diese werden wie folgt bezeichnet: zwei scharfe äußere Signale und ein breites, schwaches inneres Signal mit A, drei Signale vergleichbarer Intensität mit B und zwei schwache äußere und ein intensives inneres Signal mit C, D= Dublett. Als Größe N ist der Abstand der äußeren Linien, als Größe J (bei den Dubletts) die Kopplungskonstante (jeweils in Hz) angegeben.

b) 1:2:1:1:2:1-Doppeltriplett $J_D = 16.7$ Hz, $J_T = 4.6$ Hz

c) 1:2:1-Triplett

sich am einfachsten erklären als ein Dublett, das von einem zum SH-Liganden trans-ständigen Me_3P -Liganden herrührt (große Kopplung), und der weiteren Aufspaltung dieses Dubletts durch zwei zur SH-Gruppe cis-ständige Me_3P -Liganden. Damit kämen für 13a im wesentlichen die Isomere B oder C in Frage. Dies widerspricht aber der Erwartung und im Falle des Isomeren B auch dem IR-Spektrum. Mit der aus Analogieschlüssen angenommenen Struktur A läßt sich dieser Befund dann in Einklang bringen, wenn von einer verzerrt oktaedrischen Struktur ausgegangen wird. Dies könnte dazu führen, daß sich das SH-Proton im zeitlichen Mittel annähernd trans zu einem und cis zu den beiden anderen Me_3P -Liganden befindet.

Die NMR-Spektren der Komplexe 19b, 20a und b und 21 entsprechen in Anzahl der Signale und deren Lage weitgehend der Erwartung. Lediglich das Triplett der SH-Protonen in 20b ist auffallend nach tieferem Feld verschoben. Hierfür kann allerdings keine einfache Erklärung gegeben werden.

Die physikalischen Eigenschaften der Komplexe 9b, 12a und b, 13a, 15, 16, 19b, 20a und b und 21 sind in Tab.3 zusammengefaßt. Die Verbindungen sind farblos bis orange, die Farbintensität nimmt in erwarteter Weise von den Rhenium- zu den Mangan-Komplexen zu. Mit Ausnahme von 21 sind alle bei Raumtemperatur als Feststoffe mäßig luftstabil. Die Löslichkeit in unpolaren organischen Lösungsmitteln ist gut bis mäßig und nimmt von den Mangan- zu den Rhenium-Verbindungen ab. In Lösung zersetzen sich (auch unter N_2 , wie in Abschn.1.3.1 beschrieben wurde) 12a und 13a, dagegen können alle anderen Komplexe auch in Lösung kurzzeitig an der Luft gehandhabt werden.

Tabelle 3 Charakterisierung der Komplexe 9b, 12a und b, 13a, 15, 16, 19b, 20a und b und 21

Komplex	Farbe	Schmp. [°C]	Ausbeute [%]
mer-trans- <u>9a</u>	hellorange	74-79	92
mer-trans- <u>9b</u>	farblos	74	74
fac- <u>9b</u>	blaßgelb	106-108	79 ^{a)}
<u>12a</u>	orange	118-120	86
<u>12b</u>	grau	94	85
<u>13a</u>	orange	89 (Zers.)	79
<u>15</u>	orange	57	81
<u>16</u>	gelb	141 (Zers.)	19 ^{a)}
<u>19b</u>	blaßgelb	133-138 (Zers.)	67
<u>20a</u>	orange	64	36
<u>20b</u>	blaßgelb	104	97
<u>21</u>	gelborange	58	46

a) als Nebenprodukt bei der Darstellung von fac-9b bildete sich 16. Die Gesamtausbeute der Reaktion bezogen auf eingesetztes 1b betrug damit 98%.

2. Reaktionen an mononuclearen Mercapto- und Trimethylstannylthio-Komplexen

Ein Themenschwerpunkt der vorliegenden Arbeit war die Chemie funktioneller Schwefelliganden. Ziel hierbei war es, allgemeingültige Syntheseprinzipien zu erarbeiten, nach denen der Substituent am Schwefelatom gezielt variiert werden kann. Als Ausgangsverbindungen dienten hierbei zunächst die Mangan-Komplexe 8a und 9a. Die hieran erfolgreich verlaufenden Umsetzungen wurden dann auf die Rhenium-Verbindungen 8b und 9b übertragen. Weitere Versuche galten den dreifach-Trimethylphosphan-substituierten Verbindungen 12a und b und schließlich sollte der Mercapto-Wolframkomplex 25, von dem noch keine Reaktionen beschrieben sind⁴³⁾ sowie die noch unbekannte analoge Molybdän-Verbindung in diese Umsetzungen mit einbezogen werden.



25

2.1 Reaktionen der Mercapto-Komplexe am funktionellen SH-Liganden

Von den für organische Thiole typischen Reaktionen scheidet ein großer Teil für Untersuchungen an den vorliegenden metallorganischen Mercapto-Komplexen von vorneherein aus, weil man bei diesen Umsetzungen von aktivierten Spezies, den Mercaptiden ausgeht^{52-54,56,57)}. Vorhergegangene⁴⁶⁾ und eigene Untersuchungen an 8a hatten aber gezeigt, daß dieser SH-Komplex bei Metallierungsversuchen mit Lithium, Phenyl-Lithium, Natriumhydrid oder Kalium-Natrium-Legierung zersetzt wird. Von den weiteren Reaktionsmöglichkeiten der Mercapto-Komplexe wurden einige bereits an 8a und b untersucht^{45,46,51)}. So ließen sich unter Ausnutzung der Basizität des Schwefels mercapto-verbrückte Zweikernkomplexe darstellen^{46,51)}. Erfolgreich verlief auch der H/D-Austausch an 8a und b mit D₂O^{45,46)}. Dagegen blieben Versuche, die SH-Verbindungen 8 mit

Diazomethan zu methylieren, ebenso erfolglos wie einige Oxidationsversuche. Der Rahmen für weitere Untersuchungen war damit eingeschränkt. Erfolgsversprechend schienen im wesentlichen Umsetzungen mit aktivierten Alkinen, mit Element-Halogeniden und mit Metalloxiden. Trotz negativer früherer Ergebnisse⁴⁶⁾ wurden jedoch auch noch einige Oxidationsversuche unternommen. Über diese Reaktionen wird in den folgenden Abschnitten berichtet.

2.1.1 Oxidationsversuche

Frühere Versuche, 8a mit Dimethylsulfoxid oder Luftsauerstoff zu oxidieren, führten zu langsamer Zersetzung⁴⁶⁾. Mit Iod als Oxidationsmittel erhielt man 26 und wahrscheinlich H_2S_2 ⁴⁶⁾. Im Verlauf dieser Arbeit wurden mit Et_3NO , reinem Sauerstoff und $\text{C}_7\text{H}_7\text{Br}$ ⁶⁶⁾ als Oxidationsmittel erneut einige Versuche unternommen, das Organometall-Disulfid 27 zu erhalten.



26



27

Triethylaminoxid wirkt einmal als schonendes Oxidationsmittel für Thiole, zum anderen zersetzt es Metallcarbonyle unter CO_2 -Entwicklung. Letzteres wird präparativ zur Darstellung substituierter Metallcarbonyl-Komplexe genutzt, indem man die Metallcarbonyle in Gegenwart geeigneter Liganden mit Et_3NO umsetzt⁹⁸⁾. Mit 8a konnte Et_3NO daher sowohl unter Oxidation der SH-Gruppe als auch unter CO-Eliminierung und Bildung zweikerniger Komplexe wie 14 reagieren. Für beides ergaben sich jedoch spektroskopisch keine Hinweise. Auch Zersetzung wurde nicht beobachtet, 8a konnte vielmehr nach drei Tagen (70°C , Benzol, Et_3NO) praktisch quantitativ zurückerhalten werden. Aus der Umsetzung von 8a mit $\text{C}_7\text{H}_7\text{Br}$ in Gegenwart stöchiometrischer Mengen an Triethylamin hätte man außer dem Oxidationsprodukt 27 analog zur Darstellung von 4 auch einen am Schwefel

C₇H₇-substituierten Komplex erwarten können. Isoliert wurde hierbei aber ausschließlich die Bromverbindung 28.



28

Aus der Literatur ist bekannt, daß sich die komplexstabilisierte Dimethylthio-
phosphinige Säure in Methanol durch Sauerstoff zum entsprechenden Disulfid-
Komplex oxidieren läßt^{99,100}). Aus 29 erhielt man so in nahezu quantitativer
Ausbeute 30, das kristallographisch identifiziert wurde¹⁰⁰). Versuche, 8a mit
Luftsauerstoff oder reinem Sauerstoff zu oxidieren, führten dagegen weder in
Cyclohexan oder Benzol noch in Methanol zum gewünschten Ergebnis. Vielmehr
zersetzte sich 8a in Cyclohexan und Benzol sehr langsam zu einem weißen, in
organischen Lösungsmitteln unlöslichen Niederschlag. Mit Methanol als Lö-
sungsmittel wurden zwar leicht veränderte IR- und NMR-Spektren erhalten, je-
doch gelang es auch hierbei nicht, ein einheitliches Produkt zu erhalten.



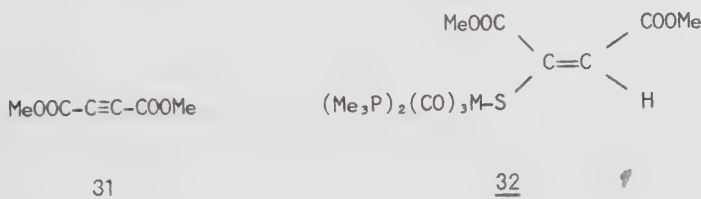
29

30

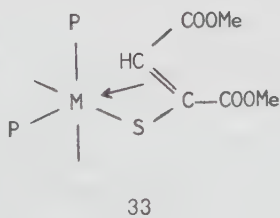
2.1.2 Addition von 8a und b an aktivierte Alkine

Eine für organische Thiole typische Reaktion ist deren Addition an elektro-
nenarme C-C-Doppel- und Dreifach-Bindungen. 31 ist durch die stark elektro-
nenziehenden Estergruppierungen ein dafür geeignetes Alkin. Seine Umsetzung
mit den Komplexen 8 sollte zu den Verbindungen 32 führen. Wurden Lösungen
von 8a oder b mit stöchiometrischen Mengen an 31 versetzt, erhielt man rasch
eine Farbvertiefung bis dunkelviolett. Erhalten wurden hierbei Produktgemis-

sche, die beim Einengen als hochviskose Öle anfielen und sich auch säulen-
chromatographisch nicht trennen ließen. Jedoch wurden Verunreinigungen, die
die Kristallisation verhinderten, dadurch abgetrennt.



Die analytischen Bruttozusammensetzungen der nach der Chromatographie erhal-
tenen feinkristallinen Pulver entsprachen im Rahmen der Genauigkeit der Ana-
lysenmethode den für 32a und b geforderten. Die Produkte waren aber weder IR-
noch NMR-spektroskopisch einheitlich und wandelten sich in Lösung weiter um.
Denkbar erscheint, daß durch die C-C-Doppelbindung in 32a und b eine CO-Grup-
pe substituiert wird, was unter Umlagerung am Zentralatom zu 33a und b füh-
ren könnte. Zersetzungsreaktionen verhinderten jedoch die Anreicherung einer
einheitlichen Verbindung.



Auch mit einer Struktur 33 stehen die gefundenen C, H und S-Werte in etwa im
Einklang. Festzustellen bleibt damit, daß zwar möglicherweise die Reaktion im
gewünschten Sinn eintritt, daß aber hinsichtlich der Produkte mit den bisher
zur Verfügung stehenden Ergebnissen keine definitive Aussage gemacht werden
kann. Die IR- und NMR-Spektren der aus den Umsetzungen von 8a und b mit 31
erhaltenen Komplexe sowie deren physikalische Charakterisierung sind in den

Tabellen 4 und 5 zusammengefaßt. Aufgrund der beschriebenen Unsicherheiten erscheint eine Interpretation der IR- und NMR-Spektren nicht sinnvoll.

Tabelle 4 IR-Spektren und physikalische Charakterisierung der Komplexe 32a und b

Komplex	CO-Valenzschwingungen			Farbe	Schmp. [°C]
<u>32a</u>	2064 _{ss}	1948 _{sst}	1888 _{st}	schwarz	74 (Zers.)
	2058 _{ss}	1942 _{sst}	1874 _{st}		
<u>32b</u>		1951 _{st}	1888 _{st}	dunkel-	121
		1941 _s	1871 _{ss}	violett	

Tabelle 5 NMR-Spektren der Komplexe 32a und b^{a)}

Komplex	$\delta(\text{Me}_3\text{P})^{\text{b)}$	$\delta(\text{COOMe})$	$\delta(\text{C}=\text{C}-\text{H})$
<u>32a</u>	0.89 (16)	3.12 (24)	3.35 (1)
	1.02 (29)		3.39 (1)
	1.08 (16)		3.54 (1)
	1.14 (11)		3.66 (1)
<u>32b</u>	1.10 (10)	3.29 (6)	3.38 (1)
	1.13 (16)		3.65 (1)
	1.19 (10)		

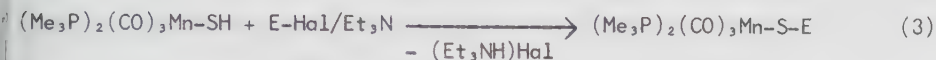
a) In Klammern angegeben sind die ungefähren relativen Signalintensitäten.

b) Ein Kopplungsmuster im Bereich der Me_3P -Protonen ist nicht erkennbar.

2.1.3 Reaktionen von 8a und b mit Element-Halogeniden und mit HgO

Die Umsetzungen von 8a mit Element-Halogeniden in Gegenwart stöchiometrischer Mengen an Triethylamin verliefen in einigen Fällen erfolgreich (Gl.3). Jedoch

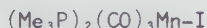
war auch hier die Hauptgruppenelement-Einheit E nicht beliebig variierbar.



8a

Die untersuchten Reaktionspartner E-Hal lassen sich in drei Gruppen einteilen:

- Die Verbindungen reagierten überhaupt nicht. Hierzu gehören Me_3CCl , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ und $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$.
- Die Verbindungen reagierten unter Bruch der Mangan-Schwefel- und nicht der S-H-Bindung zu den Halogenkomplexen 26, 28 und 34. Hierzu gehören HgCl_2 , SnCl_2 , S_2Cl_2 , Me_2SnCl_2 , $\text{C}_7\text{H}_7\text{Br}$ (vgl. S. 27/28) und CH_3I .

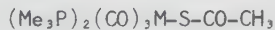
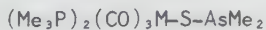
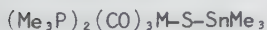


26

28

34

- Es trat Reaktion gemäß Gl.(3) ein. Dies war mit Me_3SnCl , Me_2AsCl und CH_3COCl der Fall. Dabei bildeten sich die Komplexe 9a, 35a und 36a. Es gelang so erstmals stereochemisch einheitliches mer-trans-9a darzustellen. Ebenfalls auf diese Weise wurden die Rheniumkomplexe mer-trans-9b und 35b erhalten. 36b, das so sicherlich auch dargestellt werden kann, wurde auf einem anderen Weg erhalten (vgl. hierzu Abschn. 2.2.3).



9

35

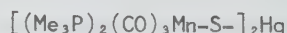
36

a) M= Mn b) M= Re

Die IR- und NMR-Spektren der mer-trans konfigurierten Komplexe 9a und b wurden bereits in Abschnitt 1.3.3 zusammen mit denen der fac-Isomeren diskutiert. Ebenfalls gemeinsam mit den entsprechenden fac-Isomeren erfolgt die Diskussion der Komplexe mer-trans-35 und 36 in Abschnitt 2.2.4.

Einen Sonderfall bei der Umsetzung nach Gl. (3) bildete Dimethylchlorphosphat. Zwar reagierte es im Gemisch mit 8a und Et_3N ebenfalls unter Bildung eines salzartigen Niederschlages, der für das Triethylaminhydrochlorid gehalten und aus diesem Grund nicht näher untersucht wurde. Das Filtrat enthielt jedoch nur unumgesetztes 8a neben sehr wenig 34. Dies läßt darauf schließen, daß der Niederschlag in Wirklichkeit eine Verbindung der Zusammensetzung $(\text{Et}_3\text{N-PMe}_2)\text{Cl}$ war. Hiermit vergleichbare aus Me_2PCl gebildete Salze sind bekannt¹⁰¹.

Mit HgO schließlich reagierte 8a in einer heterogenen Reaktion zu 37. Hieraus sollte durch Erhitzen, analog zum Verhalten organischer Quecksilber-Schwefel-Verbindungen, HgS abgespalten werden. Das erwartete Produkt wäre hierbei ein zu 16 analoger schwefelverbrückter Mangan-Zweikern-Komplex. Die Bildung von HgS jedoch wurde in Lösung bis zu einer Temperatur von 70°C nicht beobachtet. Oberhalb von 70°C andererseits scheint sich der mutmaßliche zu 16 analoge Mangan-Komplex zu zersetzen. Ein analysenreines Produkt konnte bislang nicht isoliert werden.



16

37

Das Mercaptid 37 fällt als hellgelbes Pulver vom Schmp. 134°C an. Bei längerem Lagern bei Raumtemperatur färbt es sich oberflächlich schwarz. In Cyclohexan ist es mäßig, in Benzol gut löslich. Die Signale der Me_3P -Liganden von 37 erscheinen im NMR-Spektrum als 2:1:2-Pseudotriplett bei $\delta = 1.39\text{ppm}$, $N=7,8$.

Das IR-Spektrum von 37 zeigt drei CO-Valenzschwingungen (in C_6H_{12}) bei 2010s, 1925st (breit) und 1896sst. Dabei fällt auf, daß die Bande bei mittlerer Energie sehr breit erscheint und in ihrer Intensität etwas schwächer ist als es normalerweise bei vergleichbaren Komplexen beobachtet wird.

2.2 Reaktionen der mononuclearen Trimethylstannylthio-Komplexe

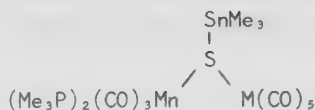
Da sich der Trimethylstannylthio-Mangan-Komplex 9a anfangs nur schwierig darstellen ließ^{45,46,71}), war über seine Reaktivität nur wenig bekannt. Es sollte nun untersucht werden, ob sich 9a analog zu den Mercapto-Komplexen 8a und b zum Aufbau stannylthio-verbrückter Zweikern-Komplexe nutzen läßt und ob es ähnlich wie 8a mit Element-Halogeniden reagiert. Die hierbei erfolgreichen Umsetzungen sollten dann auf den neuen Rhenium-Komplex 9b ausgedehnt werden.

2.2.1 Umsetzung von 9a mit den Pentacarbonyl-THF-Komplexen von Chrom,

Molybdän und Wolfram

Aus den Mercapto-Komplexen 8a und b konnten unter Ausnutzung der Lewis-Basizität am Schwefel SH-verbrückte Zweikern-Komplexe dargestellt werden^{46,51}). Die Stannylthio-Komplexe 9a und b, in denen der Schwefel ebenfalls über freie Elektronenpaare verfügt, ließen prinzipiell eine analoge Reaktion erwarten. Da Mercaptostannane stärkere Basen sind als Mercaptoalkane¹⁰²) und darüber hinaus die Stabilität von Metall-Carbonyl-Komplexen mit schwefelhaltigen Liganden in erster Linie von der Basizität des Schwefels abhängt¹⁰³), sollte sich eine mögliche sterische Hinderung durch den positiven induktiven Effekt der Me_3Sn -Gruppe kompensieren lassen. Die Umsetzungen mit den Pentacarbonyl-THF-Komplexen von Cr, Mo und W wurden auf den Mangan-Komplex 9a beschränkt, für die Rhenium-Verbindung 9b sind jedoch die gleichen Ergebnisse zu erwar-

ten. Hierbei entstanden aus 9a die Trimethylstannylthio-verbrückten Zweikern-Komplexe 38, 39 und 40.



38 M= Cr 39 M= Mo 40 M= W

Kristallin und analysenrein konnten allerdings nur die Komplexe 39 und 40 (mit mer-trans-Konfiguration am Mangan) erhalten werden. Zur Darstellung von 38 wurde anfangs ein Gemisch aus dem mer-trans- und fac-Isomeren 9a eingesetzt. Hierbei konnte 38 jedoch nicht kristallin erhalten werden, ebenso wenig wie in einem weiteren Versuch, bei dem reines mer-trans-9a mit $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ umgesetzt wurde.

Die IR- und NMR-Spektren der Komplexe 38, 39 und 40 sowie deren physikalische Charakterisierung sind in den Tabellen 6 und 7 zusammengefaßt.

Tabelle 6 IR-Spektren der Komplexe 38, 39 und 40

Komplex	CO-Valenzschwingungen					
	$(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{CO})_3\text{Mn-Gruppe}$			$(\text{CO})_5\text{M-Gruppe}$		
mer-trans- <u>38</u>	2038s	1949sst	1899st	2058s	1939st	1932Sch.
fac- <u>38</u>	2010m	1949st	1899sst	2058s	1925st	1919Sch.
mer-trans- <u>39</u>	2035s	1955sst	1900st	2070s	1931st	1922st
mer-trans- <u>40</u>	2036s	1954sst	1903st	2062s	1928st	1918sst

Die IR-Spektren der Komplexe 38, 39 und 40 entsprechen in Anzahl und ungefäh-
rer Lage der CO-Valenzschwingungen der Erwartung. Die Zuordnung der einzelner
CO-Valenzschwingungen zur $(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{CO})_3\text{Mn-Gruppe}$ bzw. zu den $(\text{CO})_5\text{M-Gruppierung}$

gen war durch Vergleich mit den Spektren der analog aufgebauten SH-verbrückten Zweikernkomplexe zweifelsfrei möglich^{46,51)}.

In den NMR-Spektren (vgl. Tabelle 7) sind sowohl die Signale der Me₃P-Liganden als auch die der Me₃Sn-Gruppen gegenüber denen der Ausgangsverbindung 9a geringfügig nach höherem Feld verschoben. Dies entspricht nicht der Erwartung. Es findet aber eine Parallele in den chemischen Verschiebungen der Me₃P-Liganden der analog aufgebauten SH-verbrückten Zweikernkomplexe^{46,51)}. Die beobachtete Verschiebung nach höherem Feld ist allerdings so minimal (0,06 bis 0,10ppm), daß eine Diskussion induktiver Effekte nicht sinnvoll erscheint.

Tabelle 7 NMR-Spektren und physikalische Charakterisierung der Komplexe 38, 39 und 40

Komplex	$\delta(\text{Me}_3\text{P})$	N	Signal- form ^{a)}	$\delta(\text{SnMe}_3)$	Farbe	Schmp. [°C]	Ausbeute [%]
mer-trans- <u>38</u>	1.25	8.0	A	0.48	dunkel- violett	Öl	--
fac- <u>38</u>	1.05	8.0	B	0.64	dunkel- violett	Öl	--
mer-trans- <u>39</u>	1.23	8.4	A	0.45	dunkel- violett	79-81	14
mer-trans- <u>40</u>	1.28	8.3	A	0.47	dunkel- violett	84-86	48

a) Typ A: 2:1:2-Pseudotriplett Typ B: 1:1:1-Pseudotriplett

Die Zweikern-Komplexe 39 und 40 kristallisieren in langen Nadeln, die büschelförmig verwachsen sind. Ihre Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln ist gering. Beide können nicht beliebig lange bei Raumtemperatur gelagert werden. Insbesondere der Molybdän-Komplex 39 zersetzt sich hierbei unter Abspaltung von Mo(CO)₆.

2.2.2 Reaktionen von 9a mit Element-Halogeniden

Die Umsetzung der Trimethylstannylthio-Komplexe 9 mit Element-Halogeniden ist eine weitere Möglichkeit, den Substituenten am Schwefel zu variieren. Triebkraft der Reaktion ist hierbei die Abspaltung des Trimethylzinnhalogenids, Gl.(4).



9 a) M= Mn b) M= Re

Wie in Abschnitt 1.3.1 ausführlich erörtert wurde, fiel 9a auf dem üblichen Syntheseweg immer als Gemisch des mer-trans- und des fac-Isomeren an. Dagegen ließ sich das fac-Isomere des Mercapto-Komplexes 8a nur spektroskopisch nachweisen und wandelte sich rasch in das mer-trans-Isomere um. Damit schied es für Reaktionen nach Gl.(3) (Seite 31) aus. Ein Vorteil des Isomerengemisches 9a lag also darin, daß es nach Gl.(4) auch facial-substituierte Komplexe $(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{CO})_3\text{Mn-S-E}$ zugänglich machen sollte.

Die beiden verschiedenen Stereoisomere von 9a reagierten gegenüber Element-Halogeniden deutlich verschieden. Dies zeigte sich bei NMR-spektroskopisch kontrollierten Umsetzungen des Isomerengemisches 9a mit reaktiven Element-Halogenverbindungen. Wurde beispielsweise zum 1:1-Gemisch der Isomere von 9a ein Viertel der molaren Menge an Me_2AsCl zugegeben, nahm das Me_3Sn -Signal des mer-trans-Isomeren auf die halbe Intensität ab. Gleichzeitig erschienen ein ebenso intensives Signal von der Abgangsgruppe Me_3SnCl und das etwas weniger intensive Signal der Dimethylarsenido-Gruppe in mer-trans-35a. Auf weitere Zugabe von Dimethylchlorarsan reagierte das fac-Isomere von 9a erst dann, wenn alles mer-trans-9a verbraucht war. Dies ist insofern bemerkenswert, als auch die Bildung von fac-35a in einer sehr schnellen Reaktion ablief. Sie war beendet, bevor ein NMR-Spektrum aufgenommen werden konnte.

Freies Me_2AsCl wurde im Reaktionsgemisch nie beobachtet. Noch deutlicher wurde diese unterschiedliche Reaktivität bei der Umsetzung von 9a mit Dimethylchlorphosphan. Hier reagierte ausschließlich das mer-trans-Isomere von 9a. Me_2PCl durfte auch nur in einer solchen Stöchiometrie zugegeben werden, wie es dem Anteil an mer-trans-9a im Isomerengemisch entsprach. Wurde diese Stöchiometrie auch nur geringfügig überschritten, bildete sich als Hauptprodukt der Chlorkomplex 34. Erhalten wurde bei dieser Umsetzung nicht das erwartete 41, sondern der hierzu bindungsisomere Komplex 42. Dies konnte in Folgereaktionen eindeutig gezeigt werden (vgl. Abschnitt 3.2).



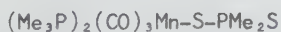
41

a) M= Mn b) M= Re

42

Ausgehend von reinem mer-trans-9a ließ sich die Reaktion nicht in wesentlich besserer Ausbeute führen. Als Nebenprodukt wurde auch hier und selbst bei sehr langsamer Zugabe von Me_2PCl in stark verdünnter Lösung teilweise die Bildung von 34 beobachtet. Es war aus diesen Gründen äußerst mühsam, spektroskopisch und analytisch reines 42 darzustellen. Hierzu war mehrfaches Umkristallisieren erforderlich, das mit erheblichen Substanzverlusten verbunden war. Zu chemischen Umsetzungen, über die in Abschnitt 3.2 berichtet wird, konnte 42 jedoch in verunreinigter Form eingesetzt werden, da seine Derivate durch Kristallisation vom mitentstandenen 34 abgetrennt werden konnten.

Erfolgreich verlief auch die Umsetzung von 9a mit Me_2PSCl zum Thiophosphansulfid-Komplex 43. Auch hier reagierte ausschließlich das mer-trans-Isomere von 9a. Aufgrund seiner Schwerlöslichkeit konnte 43 problemlos von in geringer Menge mitentstandenen 34 und von unumgesetztem fac-9a abgetrennt werden.



Dagegen reagierte 9a mit den Element-Halogen-Verbindungen C_7H_7Br , $HgCl_2$, Me_2SnCl_2 , $MeAsCl_2$ und $Cp(CO)_2FeCl$ unter Bruch der Mangan-Schwefel-Bindung, wobei wieder die Halogenkomplexe 28 und 34 entstanden. Im Fall des Übergangsmetall-Halogenids $Cp(CO)_2FeCl$ beobachtete man daneben in geringem Umfang die Bildung von $[Cp(CO)_2Fe]_2$. Weitere Reaktionsprodukte konnten in keinem Fall identifiziert werden. Mit 28 oder 34 schließlich reagierte 9a auch bei erhöhter Temperatur überhaupt nicht.

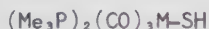
Die IR- und NMR-Spektren der Komplexe 35a, 36a, 42a und 43a sowie deren physikalische Charakterisierung werden zusammen mit denen der entsprechenden Rheniumverbindungen in Abschnitt 2.2.4 diskutiert.

2.2.3 Reaktionen des Rheniumkomplexes 9b mit Element-Halogeniden

Wie in Abschnitt 1.3.1 beschrieben wurde, war von den beiden Stereoisomeren 9b nur das fac-Isomer direkt zugänglich, während das mer-trans-Isomer nur aus dem Mercapto-Komplex 8b erhalten werden konnte (vgl. Seite 31). Aus diesem Grund wurden die meisten der im folgenden beschriebenen Reaktionen nur mit fac-9b durchgeführt. Da sich bei dem Mangankomplex 9a das faciale Isomer als das weniger reaktive und leichter zu unerwünschten Nebenreaktionen neigende erwies (s.o.), schien es zunächst zweifelhaft, ob sich die bei 9a im gewünschten Sinne verlaufenden Reaktionen auf den Rheniumkomplex fac-9b übertragen lassen. Im Verlauf der Untersuchungen zeigte sich jedoch, daß dies ohne Einschränkung möglich war. Die Rhenium-Schwefel-Bindung erwies sich im Gegenteil als deutlich inerte als die Mangan-Schwefel-Bindung.

Vorhergegangene⁴⁶⁾ und eigene Untersuchungen im Verlauf dieser Arbeit hatten gezeigt, daß Umsetzungen der Mn-SSnMe₃-Komplexe mit Element-Halogeniden nicht problemlos verlaufen. Schon ein geringer Überschuß der Halogen-Komponente führte zur Spaltung der Mn-S-Bindung. Beispielsweise wurde mit HCl als einfachstem Element-Halogenid aus 9a neben dem SH-Komplex 8a auch bei einem Un-

terschuß an HCl immer 34a als Nebenprodukt erhalten. Es zeigte sich nun, daß fac-9b sogar mit einem leichten Überschuß an HCl umgesetzt werden kann. Dabei wurde in glatter Reaktion das fac-Isomere der SH-Verbindung 8b^{45,46} völlig frei von Verunreinigungen durch den Chlorkomplex 34b erhalten.



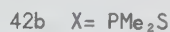
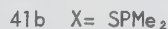
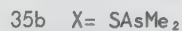
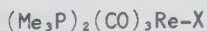
8

a) M= Mn b) M= Re

34

Völlig problemlos und ohne Nebenreaktionen verliefen auch die Umsetzungen von 8b mit Dimethylchlorarsan. Hier konnten sowohl das mer-trans- als auch das fac-Isomere von 35b in praktisch quantitativer Ausbeute erhalten werden. Ersteres konnte auch aus dem SH-Komplex mer-trans-8b durch Umsetzung nach Gl.(3) (vgl. Seite 31) erhalten werden.

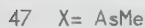
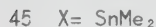
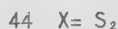
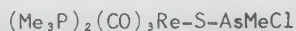
Ebenfalls in gewünschtem Sinne verliefen die Umsetzungen von 9b mit Acetylchlorid und mit Dimethylchlorphosphan zu 36b und 41b. Letzteres konnte bislang nicht kristallin und analysenrein erhalten werden. In Betracht zu ziehen war daher auch eine mögliche Isomerisierung von 41b zu 42b, wie sie bei der analogen Umsetzung der Manganverbindung 9a mit Me_2PCl beobachtet wurde (vgl. Seite 37). Durch Folgereaktionen, über die in Abschn. 3.2 berichtet wird, konnte jedoch abgesichert werden, daß der Rheniumkomplex in der Elementabfolge Re-S-P und nicht Re-P-S vorliegt.



Nach diesen in gewünschtem Sinne verlaufenden Reaktionen wurden die Untersuchungen an 9b auf Reaktionspartner ausgedehnt, die bei den Umsetzungen mit 9a ausschließlich Mangan-Schwefel-Bindungsspaltung hervorriefen. So konnten

durch Umsetzung von 9b mit S_2Cl_2 und Me_2SnCl_2 in einer 2:1- bzw. mit $MeAsCl_2$ in einer 1:1-Stöchiometrie mit 44, 45 und 46 drei neue Komplexe erhalten werden, deren Bildung aufgrund der Erfahrungen mit 9a nicht für wahrscheinlich gehalten wurde.

44 ist eine sehr zersetzliche Substanz, die sich aus diesem Grund einer vollständigen Charakterisierung entzog. Dagegen sind 45 und 46 stabil. 46 ließ sich sogar durch weitere Umsetzungen mit 9b in den S-As-S-verbrückten Zweikernkomplex 47 überführen. Erfolgversprechende weitergehende Umsetzungen an 46 konnten aus Zeitgründen nicht mehr durchgeführt werden.



Für zu 46 oder 47 analoge Manganverbindungen ergaben sich nach dem Zusammengeben von 9a und $MeAsCl_2$ NMR-spektroskopisch zwar Hinweise, jedoch konnten neben 34a keine eindeutig charakterisierten Verbindungen isoliert werden. Festzustellen bleibt damit, daß in den Komplexen 8 und 9 die Rhenium-Schwefel-Bindung deutlich inerte ist als die Mangan-Schwefel-Bindung. Da die Reaktionen der Rhenium-Komplexe erst gegen Ende dieser Arbeit eingehender untersucht werden konnten, folgt damit weiterhin, daß ihr synthetisches Potential noch nicht ausgeschöpft ist. Insbesondere sollten durch Umsetzung mit Organoübergangsmetall-Halogeniden weitere Sulfide des Typs 16 zugänglich sein. Erste orientierende Vorversuche hierzu verliefen zwar negativ, jedoch konnten die Reaktionsbedingungen bislang noch nicht optimiert werden.

2.2.4 Spektren und Eigenschaften

Die Konstitution der neuen Komplexe 35, 36 und 41-47 kann mit Hilfe der IR- und NMR-Spektren direkt mit der ihrer Ausgangsverbindungen 8 und 9 korreliert werden. So zeigen die IR-Spektren (Tab.8) auch hier die für mer-trans- bzw. fac-Anordnung der Liganden in Komplexen der Zusammensetzung $(R_3P)_2(CO)_3M-X$ typischen Absorptionsmuster, vgl. Abb.2.

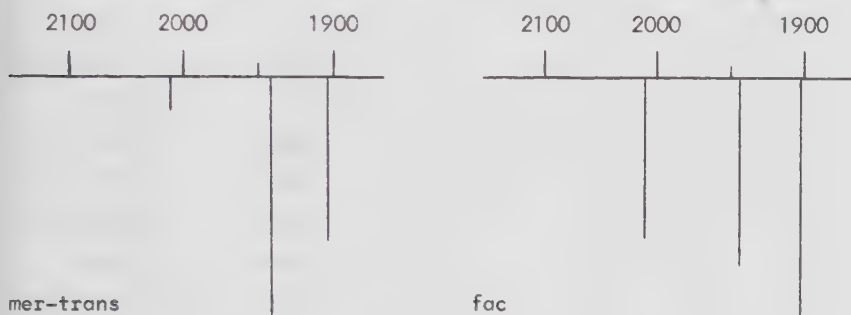


Abb.2: Typische CO-Valenzschwingungen von Komplexen der Zusammensetzung $(R_3P)_2(CO)_3M-X$ (mit $M = Mn, Re$ $X = Hal, SH, SR$).

Die CO-Valenzschwingungen der hier zu diskutierenden neuen Komplexe sind in ihrer Lage gegenüber denjenigen der Ausgangsverbindungen 8 und 9 jeweils nur geringfügig zu höheren oder niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Ein einheitlicher Trend kann jedoch weder für die Mangan- noch für die Rheniumkomplexe beobachtet werden. Bei ungewöhnlich niedrigen Wellenzahlen, aber durchaus noch im Erwartungsbereich von organischen Thioestern¹⁰⁴⁾ zeigen sich die CO-Valenzschwingungen des Acetylrestes in den Verbindungen 36a und b. Eine Ausnahme bezüglich der Anzahl der CO-Valenzschwingungen bildet lediglich der Komplex 45. Anstelle der erwarteten drei werden sechs CO-Valenzschwingungen beobachtet. Dies könnte dadurch hervorgerufen werden, daß die Geometrie an den beiden Rheniumatomen durch den brückenbildenden Liganden in unterschiedlicher Art verzerrt wird.

Tabelle 8 IR-Spektren der aus den Reaktionen mit Element-Halogeniden erhaltenen Komplexe $(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{CO})_3\text{M-S-X}$ und $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{CO})_3\text{Re-S}]_2\text{X}$

Komplex	M	X	CO-Valenzschwingungen		
mer-trans- <u>35a</u>	Mn	AsMe ₂	2019s	1934sst	1901st
fac- <u>35a</u>	Mn	AsMe ₂	2005st	1948sst	1902sst
mer-trans- <u>35b</u>	Re	AsMe ₂	2038ss	1938sst	1898st
fac- <u>35b</u>	Re	AsMe ₂	2024st	1943st	1895sst
mer-trans- <u>36a</u> ^{a)}	Mn	CO-CH ₃	2035ss	1944sst	1907st
fac- <u>36b</u> ^{a)}	Re	CO-CH ₃	2038st	1958st	1907sst
fac- <u>41b</u> ^{b)}	Re	PMe ₂	2024st	1936st	1895sst
mer-trans- <u>42a</u> ^{b)}	Mn	PMe ₂	2014st	1938st	1925st
mer-trans- <u>43a</u>	Mn	PMe ₂ S	2022st	1953st	1910sst
fac- <u>44</u> ^{c)}	Re	S ₂	2018m	1930st	1900sst
fac- <u>45</u>	Re	SnMe ₂	2024st	1943st	1901sst
			2018st	1935st	1892sst
fac- <u>46</u>	Re	AsMeCl	2032st	1953st	1906sst
fac- <u>47</u>	Re	AsMe	2018st	1939st	1895sst

a) Die CO-Valenzschwingungen des Acetylrestes liegen für 36a bei 1627s und für 36b bei 1632s.

b) Wie durch chemische Folgereaktionen belegt werden konnte, liegt die Manganverbindung als zu 42 umgelagerter Komplex vor, dagegen die Rheniumverbindung als Isomer 41, wie es der Syntheseweg für beide Komplexe nahelegt (vgl. hierzu Abschn. 3.2).

c) In Benzol

Die NMR-Spektren sind in Tabelle 9 zusammengefaßt. Wie schon sein IR-Spektrum entspricht auch das NMR-Spektrum von 45 nicht der Erwartung. Beobachtet werden neben dem 2:1:2-Pseudotriplett der Me₃P-Liganden zwei Signale für die Me₂Sn-Gruppe. Dies läßt sich dadurch erklären, daß bei tetraedrischer Anordnung der Substituenten am Zinn und facialer Geometrie an den beiden Rhenium

atomen eine der beiden Methylgruppen am Zinn in Nachbarschaft zu zwei Me_3P -Liganden, die andere dagegen zu zwei CO-Liganden steht und daß sie damit chemisch nicht äquivalent sind.

Tabelle 9 NMR-Spektren der aus den Reaktionen mit Element-Halogeniden erhaltenen Komplexe $(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{CO})_3\text{M-S-X}$ und $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{CO})_3\text{Re-S}]_2\text{X}$

Komplex	M	X	$\delta(\text{Me}_3\text{P})$	Signal- form ^{a)}	N	$\delta(\text{X})$	Signal- form ^{a)}	J
mer-trans- <u>35a</u>	Mn	AsMe_2	1.29	A	7.9	1.39		
fac- <u>35a</u>	Mn	AsMe_2	1.06	B	7.8	1.52		
mer-trans- <u>35b</u>	Re	AsMe_2	1.38	B ^{b)}	7.6	1.39		
fac- <u>35b</u>	Re	AsMe_2	1.18	A	8.2	1.54		
mer-trans- <u>36a</u>	Mn	CO-CH_3	1.21	A	8.4	2.51		
fac- <u>36b</u>	Re	CO-CH_3	1.09	A	8.3	2.50		
fac- <u>41b</u> ^{c)}	Re	PMe_2	1.13	A	8.0	1.57	D	5.6
mer-trans- <u>42a</u> ^{c)}	Mn	PMe_2	1.25	B	8.4	1.93	D	7.9
mer-trans- <u>43a</u>	Mn	PMe_2S	1.33	A	8.3	1.95	D	11.8
fac- <u>44</u>	Re	S_2	1.20	A	8.0			
fac- <u>45</u>	Re	SnMe_2	1.17	A	8.0	0.85 0.57		
fac- <u>46</u>	Re	AsMeCl	1.13	B	8.2	2.03		
fac- <u>47</u>	Re	AsMe	1.22	C	14.6	2.20		

a) Zur Signalform vgl. Anmerkung a) bei Tabelle 2 (Seite 23)

b) Die Signale der Me_3P -Protonen werden vom Singulett der AsMe_2 -Protonen überlagert. Die Signalform B wird daher erst bei Spreizung erkennbar.

c) vgl. Anmerkung a) bei Tabelle 8 vorstehend

Ungewöhnlich ist auch das NMR-Spektrum von 47. So erhält man im Bereich der Me_3P -Protonen ein 1:2:1-Pseudotriplett wobei die beiden äußeren Linien mit 14,6 Hz sehr weit auseinander liegen. Erklären läßt sich dies damit, daß es

sich in Wirklichkeit um zwei 2:1:2-Tripletts mit $N \approx 7.3$ Hz handelt, die sich überlagern. Eine Besonderheit weist das NMR-Spektrum von mer-trans-35b auf. Die Signale der Me_3P -Liganden werden hier von dem der Me_2As -Gruppe überlagert. Auf den ersten Anschein resultiert hierdurch ein 1:2:1-Pseudotriplett. Durch sorgfältige Messung ließen sich jedoch das bei mer-trans-Anordnung der Liganden am Rheniumatom erwartete 1:1:1-Pseudotriplett der Me_3P -Gruppe und das von der Me_2As -Gruppierung herrührende Singulett klar unterscheiden. Die NMR-Spektren der übrigen neuen Verbindungen entsprechen in Anzahl und Lage der Signale der Erwartung.

Der Organometall-Thio-Dimethylarsan-Komplex 35a erwies sich als genügend stabil, um seine massenspektroskopische Identifizierung zu ermöglichen. Im EI-Massenspektrum tritt das Molekülion in guter Intensität auf. Weitere Fragmente zeigen die sukzessive Abspaltung aller drei CO- und eines Me_3P -Liganden an.

Die aus den Umsetzungen von 8 und 9 mit Element-Halogeniden erhaltenen Komplexe sind mit Ausnahme von 44 als Reinsubstanzen alle mäßig luftstabil. Zur Aufnahme der IR-Spektren konnten sie, ebenfalls mit Ausnahme von 44, auch in Lösung kurzzeitig an der Luft gehandhabt werden. Sie sind farblos bis orange-farbig, die Farbtintensität nimmt bei gleichem Substituenten X am Schwefel von Mangan als Zentralatom zu Rhenium ab. Ihre Löslichkeit in unpolaren organischen Lösungsmitteln ist mäßig bis gut. In Benzol wenig und in Cyclohexan sehr schwer löslich sind die Rhenium-Komplexe 45, 46 und 47. 44 löst sich selbst in Benzol kaum und in Cyclohexan überhaupt nicht mehr. Insgesamt wird bei gleichem Substituenten X am Schwefel eine Abnahme der Löslichkeit von der mer-trans- zu den fac-Isomeren und von den Mangan- zu den Rheniumverbindungen beobachtet. Die Farben, Schmelzpunkte und Ausbeuten der neuen Komplexe sind in Tabelle 10 zusammengefaßt.

Tabelle 10 Charakterisierung der aus den Reaktionen mit Element-Halogeniden erhaltenen Komplexe $(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{CO})_3\text{M-S-X}$ und $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{CO})_3\text{Re-S}]_2\text{X}$

Komplex	M	X	Farbe	Schmp. [°C]	Ausbeute [%]
mer-trans- <u>35a</u>	Mn	AsMe ₂	orange	88	92 ^{a)}
fac- <u>35a</u>	Mn	AsMe ₂	orange	92	27 ^{b)}
mer-trans- <u>35b</u>	Re	AsMe ₂	farblos	75-77	97 ^{a), c)}
fac- <u>35b</u>	Re	AsMe ₂	farblos	93	83
mer-trans- <u>36a</u>	Mn	CO-CH ₃	blaußgelb	52-54	86 ^{a)}
fac- <u>36b</u>	Re	CO-CH ₃	blaußgelb	121	79
fac- <u>41b</u>	Re	PMe ₂	farblos	Öl	--
mer-trans- <u>42a</u>	Mn	PMe ₂	gelb	157	23 ^{d)}
mer-trans- <u>43a</u>	Mn	PMe ₂ S	gelb	114	41
fac- <u>44</u>	Re	S ₂	grau	148 (Zers.)	38
fac- <u>45</u>	Re	SnMe ₂	farblos	141-144	95
fac- <u>46</u>	Re	AsMeCl	blaußgelb	98	88
fac- <u>47</u>	Re	AsMe	grau	147-149	65

a) aus 8 nach Gl.(3)

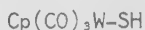
b) aus dem Isomerengemisch 9a. Nach dreitägigem Erhitzen auf 40°C in Benzol konnten weitere 68% mer-trans-35a gewonnen werden.

c) aus 9b nach Gl.(4) in gleicher Ausbeute

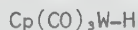
d) Analysenreine Substanz, in leicht verunreinigter Form ca. 47%

2.3 Monomere Mercapto-Komplexe des Wolframs und des Molybdäns

Um die breitere Anwendungsmöglichkeit der an den Mercapto-Komplexen 8 gewonnenen Ergebnisse zu prüfen, sollten analoge Reaktionen am Wolfram-SH-Komplex 25⁴³⁾ durchgeführt werden. Es stellte sich sehr schnell heraus, daß 25 bei weitem nicht so bequem zu handhaben war wie die Komplexe 8. So ließ sich 25 beispielsweise nicht beliebig lange lagern, sondern zersetzte sich, erstaunlicherweise auch unter Entschwefelung und Bildung des Hydrids 48.

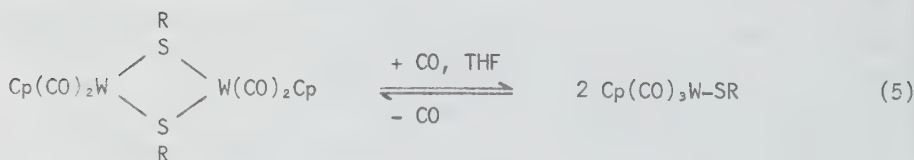


25

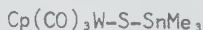


48

Mononucleare Carbonyl-Schwefel-Komplexe des Wolframs, in denen der Schwefel einen organischen Substituenten trägt, sind ebenfalls nur in geringer Zahl bekannt^{39-42,44)} und teilweise nicht in freier Form stabil. Sie neigen alle zum Verlust von CO unter Bildung zweikerniger Spezies. In einigen Fällen gelingt, gem. Gl.(5), die Rückumwandlung in mononucleare Verbindungen⁴⁰⁾.



Aus 25 und Me_3SnCl bzw. Me_2AsCl in Gegenwart von Triethylamin gelang hier analog zu Gl.(3) die Darstellung von 49 und 50. Hierbei konnte 49 in sehr geringer Ausbeute kristallin und analysenrein erhalten werden, wohingegen 50 nur spektroskopisch identifiziert wurde.

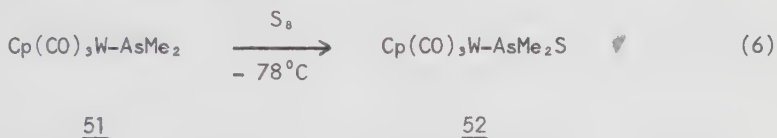


49



50

Die Komplexe 49 und 50 sind in Lösung sowohl lichtempfindlich als auch thermisch instabil und zersetzen sich rasch unter Bildung von schwarzen unlöslichen Niederschlägen. Dennoch stellt 50 eine für einige im Verlauf dieser Arbeit aufgetretenen Probleme eine Schlüsselverbindung dar. Von W. Malisch et al. wird berichtet¹⁰⁵⁾, daß sich das Organometall-Dimethylarsan 51 gem. Gl. (6) mit elementarem Schwefel zum Metallarsansulfid 52 oxidieren läßt, welches ein Isomeres des Metallthioarsans 50 ist.



Dort, wie auch in anderen Veröffentlichungen^{46,106,107)}, werden mögliche Isomerisierungen Metallarsansulfid/Metallthioarsan diskutiert. Durch einige Folgereaktionen wurde aber nachgewiesen, daß tatsächlich das Metallarsansulfid 52 vorliegt¹⁰⁵⁾, was auch der Syntheseweg nahelegt. Unter Ausschluß einer Isomerisierung konnte nach Gl.(3) aus 25 und Dimethylchlorarsan das Metallthioarsan 50 erwartet werden. Bei sehr ähnlichen IR-Spektren unterscheiden sich die NMR-Spektren (vgl. Tab.11 und 12) von 50 und 52¹⁰⁵⁾ deutlich. Damit ist die Annahme, daß 50 als Metallthioarsan vorliegt, gerechtfertigt. Dies ist ein Indiz dafür, daß auch die Verbindungen 35a und b, die auf dem gleichen Syntheseweg erhalten wurden, ebenfalls als Metallthioarsan- und nicht als Metallarsansulfid-Komplexe vorliegen. In weiteren Reaktionen der Verbindungen 35 konnte diese Annahme erhärtet werden (vgl. hierzu Abschn. 3.1).

Nachdem diese Untersuchungen gezeigt hatten, daß 25 selbst und insbesondere seine Derivate 49 und 50 gegen Zerfall nicht ausreichend stabil sind, wurde versucht, die CO-Substitutionsneigung dieser Komplexe herabzusetzen. Geeignet hierzu erschienen tertiäre Phosphane, die sich auch zur Stabilisierung mononuclearer Organometall-Dimethylarsenide bewährt haben^{87,105)}. Aufgrund der Beobachtung, daß 25 zur Entschwefelung neigt, erschien jedoch seine direkte

Umsetzung mit dem sehr thiophilen Trimethylphosphan hierzu nicht sinnvoll. Aus diesem Grund wurde 48 durch Umsetzung mit Me_3P zuerst in sein Trimethylphosphan-Derivat 53¹⁰⁸⁾ überführt. Hieraus ließ sich durch Umsetzung mit Methylthiiran analog zur Darstellung von 25⁴³⁾ der SH-Komplex 54 erhalten. In gleicher Weise zugänglich war auch der Mercapto-Molybdänkomplex 55. Er erwies sich jedoch als äußerst zersetzlich. So konnten die Elementaranalyse und vorläufige Spektren nur in den ersten 30 min nach seiner Isolierung erhalten werden. Reaktionen am funktionellen SH-Liganden waren aufgrund der hohen Zersetzlichkeit von 55 nicht möglich.



53

54

55

Aus 54 und Dimethylchlorarsan ließ sich analog zur Darstellung der Komplexe 35 (Gl.(3), Seite 31) ein weiteres Thioarsan 56 erhalten, zu dem das Strukturisomere Arsansulfid 57 ebenfalls bekannt ist¹⁰⁵⁾. Zwar war 56 etwas stabiler als sein Me_3P -freies Analogon 50. In Lösung bei Raumtemperatur zersetzte es sich aber ebenfalls rasch, auch unter weitestgehendem Lichtabschluß. Aus diesem Grund wurde auch seine Chemie nicht weiter verfolgt.



56

57

In den untersuchten Fällen ließen sich die an den Mangan- und Rhenium-Komplexen 8 erprobten Reaktionen auf die Mercapto-Wolfram-Komplexe 25 und 54 übertragen. Bedingt durch die Empfindlichkeit der hierbei erhaltenen Verbindungen konnten diese teilweise nur in schlechten Ausbeuten dargestellt werden. Für weitere Untersuchungen im Sinn der Themenstellung dieser Arbeit waren die Wolfram-Verbindungen 25 und 54 sowie der Mercapto-Molybdän-Komplex 55 daher nicht geeignet.

Die Verbindungen 49, 50 und 54-56 sind als Reinstoffe gelb bis rotbraun gefärbt. Sie zersetzen sich unter Lichteinfluß sowohl in Lösung als auch im festen Zustand. Auch unter Lichtausschluß können sie als Festsubstanz nur kurzzeitig bei Raumtemperatur gelagert werden. Am empfindlichsten ist hierbei der Mercapto-Molybdän-Komplex 55. Weitere physikalische Daten sowie die IR-Spektren der neuen Komplexe sind in Tabelle 11 zusammengefaßt.

Tabelle 11 IR-Spektren und physikalische Charakterisierung der Komplexe 49, 50, 52¹⁰⁵⁾ und 54-56

Komplex	CO-Valenzschwingungen		Farbe	Schmp. [°C]	Ausbeute [%]
<u>49</u>	2040st	1958st	rotbraun	96	6
<u>50</u>	2038st	1948sst	gelb	102	13
<u>50</u> ^{a)}	2027st	1939sst			
<u>52</u> ^{a)}	2025st	1942breit			
<u>54</u>	1944sst	1854st	hellbraun	78	96
<u>55</u>	1958sst	1890st	braun	86	16
<u>56</u>	1942sst	1856st	orange	91	80

a) in CS₂

Um einen direkten Vergleich der beiden bindungsisomeren Komplexe 50 und 52¹⁰⁵⁾ zu ermöglichen, wurde das IR-Spektrum von 50 zusätzlich in CS₂ vermessen. Hierbei zeigte sich, daß die CO-Valenzschwingungen der Komplexe 50 und 52 auf die Elementabfolge des Dimethylarsan-Schwefel-Liganden nicht ansprechen und damit diesbezüglich keine Aussage erlauben. Das von 50 in CS₂ erhaltene IR-Spektrum unterscheidet sich innerhalb der Meßgenauigkeit nicht von dem IR-Spektrum, das für den bindungsisomeren Komplex 52 beschrieben wurde¹⁰⁵⁾.

Die Anordnung der Liganden in Komplexen des Typs $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{R}_3\text{P})\text{M-X}$ erlaubt zwei Isomere. So können das Triorganophosphan und der Ligand X in diesen quadratisch pyramidal gebauten Verbindungen in cis- oder trans-Position zueinander stehen. In den IR-Spektren solcher Verbindungen werden für jedes dieser möglichen Isomere zwei CO-Banden erhalten, die sich jedoch in den Intensitäten unterscheiden^{105,108)} und damit eine eindeutige Zuordnung erlauben. Die Komplexe 54-56 liegen demnach als cis-Isomere vor. Aus diesem Grund ist auch der Vergleich der IR-Spektren des Metall-Thioarsan-Komplexes 56 und des bindungsisomeren Metall-Arsansulfid-Komplexes 57 nicht sinnvoll. Denn 57 liegt wie aus seinen Spektren geschlossen wurde, als trans-Isomeres vor¹⁰⁵⁾. Weiterhin wurde 57 in Chloroform vermessen, 56 dagegen zersetzte sich in Chloroform rasch. Die $\nu\text{-SH}$ -Schwingungen von 54 und 55 konnten in Lösung nicht beobachtet werden. Die Aufnahme eines Festkörper-IR-Spektrums (KBr) war infolge von Zersetzung nicht möglich.

Die NMR-Spektren der Komplexe 49, 50 und 54-56 entsprechen in der Anzahl der Signale, ihrer Lage und den Intensitätsverhältnissen der Erwartung, vgl. Tabellen 12 und 13. Die NMR-Spektren der isomeren Komplexe 50 und 52 unterscheiden sich zwar nicht in der Lage des Signals der Cp-Liganden, dafür aber deutlich im Bereich der Me_2As -Protonen. Mit $\delta = 1.33$ ppm liegt das Signal der Me_2As -Gruppe von 50 im gleichen Bereich wie die Signale der schwefelfreien Lewis-Basen $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M-AsMe}_2$ ¹⁰⁹⁾ und gegenüber 52¹⁰⁵⁾ mit fünfbindigen Arsenatom deutlich bei höherem Feld. Die aus den IR-Spektren abgeleitete Geometrie der Verbindungen 54-56 mit cis-ständigen Me_3P - und SR-Liganden in der Basis der quadratisch-pyramidalen Anordnung wird dadurch erhärtet, daß das Signal des Cp-Liganden in den Mercapto-Komplexen 54 und 55 nicht und in 56 nur geringfügig aufgespalten ist. Denn generell wird in Komplexen des Typs $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{R}_3\text{P})\text{M-X}$, wie beispielsweise auch in den Verbindungen 53¹⁰⁸⁾ oder 57¹⁰⁵⁾ bei cis-ständiger Anordnung des Organophosphans und des Liganden X keine oder nur eine sehr kleine Kopplung des Phosphoratoms mit den H-Atomen des Cp-Liganden beobachtet, bei trans-Stellung dagegen eine deutlich größere

Kopplung^{105,108}). Dies findet insofern keine einfache Erklärung, als der Cp- und der Triorganophosphan-Ligand in beiden Fällen in cis-Position zueinander stehen. Das Signal der SH-Protonen in den Komplexen 54 und 55 wird durch Kopplung mit den P-Atomen der Me₃P-Liganden jeweils zum Dublett aufgespalten. Im Vergleich mit anderen bekannten Mercapto-Komplexen^{43,45,46}) entspricht die Hochfeldlage der Signale der SH-Protonen in den Komplexen 54 und 55 der Erwartung.

Tabelle 12 NMR-Spektren der Komplexe 49, 50 und 52

Komplex	$\delta(\text{Cp})$	$\delta(\text{SnMe}_3)$	$\delta(\text{AsMe}_2)$
<u>49</u>	4.69	0.44	
<u>50</u>	4.80		1.33
<u>52</u> ¹⁰⁵⁾	4.80		1.51

Tabelle 13 NMR-Spektren der Komplexe 54, 55 und 56

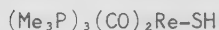
Komplex	$\sigma(\text{Cp})$	$\sigma(\text{AsMe}_2)$	$\sigma(\text{Me}_3\text{P})$	J	$\sigma(\text{SH})$	J
<u>54</u>	4.85		1.20	9.2	- 2.08	18.0
<u>55</u>	4.83		1.12	9.2	- 2.02	15.0
<u>56</u>	4.94 ^{a)}	1.53	1.24	9.2		

a) Dublett, J= 0.5 Hz

2.4 Reaktionen der dreifach-trimethylphosphansubstituierten

Trimethylstannylthio-Komplexe

Wie bereits in den zweifach-phosphansubstituierten Stannylthio-Komplexen 9 war auch bei den dreifachsubstituierten Komplexen 12 die Rhenium-Schwefel-Bindung deutlich inerte als die Mangan-Schwefel-Bindung. So wurde durch Umsetzung von 12a mit HCl/Ether oder mit Dimethylchlorarsan unter Bruch der Mangan-Schwefel-Bindung ausschließlich der Chlorkomplex 58 erhalten. Dagegen führten die gleichen Reaktionen an 12b zu den erwarteten Produkten 13b⁷¹⁾ und 59.



13b



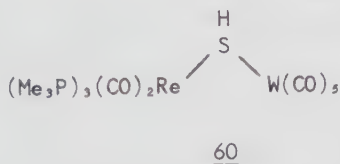
58



59

59 kristallisiert in blaßrosa gefärbten, recht luftstabilen Würfeln, die sich ab 98°C zersetzen. Es ist, verglichen mit den zweifach Me_3P -substituierten Komplexen mer-trans- und fac-35b, in gängigen organischen Lösungsmitteln deutlich schwerer löslich. Die CO-Valenzschwingungen von 59 (in C_6H_{12}) bei 1935 cm^{-1} und 1851 cm^{-1} unterscheiden sich in den Intensitäten nicht und in ihrer Lage nur um jeweils 3 Wellenzahlen von denjenigen der Ausgangsverbindung 12b. Im NMR-Spektrum von 59 wird, wie auch bei dem vergleichbaren zweifach Me_3P -substituierten Komplex mer-trans-35b, ein Signal der Me_3P -Protonen durch das Signal der Me_2As -Gruppe überlagert. Die NMR-Daten von 59 sind: $\delta(\text{AsMe}_2)$ 1.52 ppm Singulett, $\delta(\text{Me}_3\text{P})$ 1.51 ppm (1:1:1-Pseudotriplett, $N = 6.2$ Hz) und 1.15 ppm (Dublett, $J = 6.8$ Hz). Die Variation des Substituenten am Schwefel hat damit auch in Komplexen des Typs $(\text{Me}_3\text{P})_3(\text{CO})_2\text{M-S-X}$ weder auf die Lage der CO-Valenzschwingungen in den IR-Spektren noch auf die Resonanz der Me_3P -Liganden in den NMR-Spektren einen signifikanten Einfluß.

Die Basizität der SH-Gruppe im Komplex 13b wurde durch seine Umsetzung mit dem Pentacarbonyl-Wolfram-THF-Komplex demonstriert. Erhalten wurde hierbei in glatter Reaktion der SH-verbrückte Zweikern-Komplex 60.

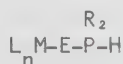


60 fiel als blaßgelbes Pulver an, das sich ab 126°C zersetzt. In festem Zustand und in Lösung ist es nur mäßig luftstabil. Dies zeigt sich beispielsweise darin, daß es wegen Zersetzung der Substanz nicht gelang, von 60 ein Festkörper-IR-Spektrum (KBr) aufzunehmen. In Cyclohexan ist 60 extrem schwer und in Benzol nur mäßig löslich. Das IR-Spektrum konnte daher nur in Benzol vermessen werden. Die CO-Valenzschwingungen von 60 liegen bei 2060s, 1950st, 1927sst(br.), 1887m und 1858st und entsprechen in Anzahl und ungefährender Lage der Erwartung. Ebenso der Erwartung entspricht das NMR-Spektrum von 60. Die Signale der Me₃P-Protonen bei $\delta = 1.28$ ppm (1:2:1-Pseudotriplett, N = 6.2 Hz) und bei $\delta = 0.83$ ppm (Dublett, J = 6.5 Hz) sind gegenüber denen der Ausgangsverbindung 13b⁷¹⁾ kaum verändert. Für das Proton der SH-Brücke wird ein nicht interpretierbares Multipllett beobachtet, dessen intensivstes mittleres Signal bei $\delta = -2.16$ ppm gegenüber 13b ($\delta = -2.72$ ppm) jedoch deutlich zu tieferem Feld verschoben ist. Dies läßt sich durch Abzug von Elektronendichte am Schwefel zwanglos erklären.

Weitergehende Umsetzungen an den dreifach Me₃P-substituierten Rhenium-Komplexen 12b, 13b und 59b ließen gegenüber den zweifach Me₃P-substituierten Verbindungen 8b, 9b und 35b keine neuen Erkenntnisse erwarten und wurden aus diesem Grund und wegen der Schwerlöslichkeit der dreifach-substituierten Komplexe nicht durchgeführt. Die Mangan-Verbindung 12a ist bedingt durch die Labilität sowohl der Mangan-Schwefel- als auch der Mangan-Phosphor-Bindung (vgl. hierzu auch Abschnitt 1.3.1) für weitere Reaktionen nicht geeignet.

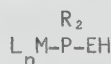
3. Metallorganische Thioarsan- und Thiophosphan-Komplexe

Die Chemie von Übergangsmetall-Carbonyl-Komplexen mit Diorganophosphor- bzw. -arsen-Chalkogeniden als Liganden wurde in den letzten Jahren eingehend untersucht^{46,99,100,105-107,110-132}). In solchen Komplexen können Phosphor und Arsen entweder direkt oder über das Chalkogenatom an das Zentralatom gebunden sein. Für beide Möglichkeiten gibt es durch Röntgenstrukturanalysen oder typische Folgereaktionen abgesicherte Beispiele. Manche dieser Komplexe lassen sich auch je nach Reaktionsbedingungen in beiden Formen erhalten. Hierfür typische Vertreter mit Phosphor-Chalkogen-Liganden sind z.B. die Komplexe 61 und 62.

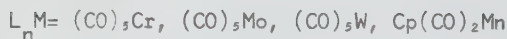


61

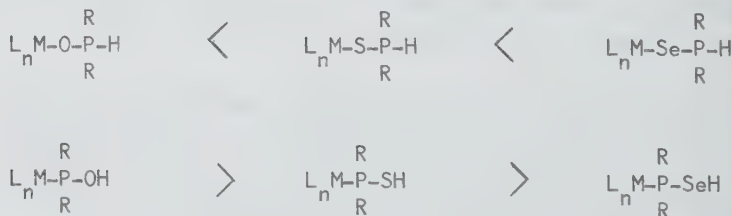
E = O, S, Se



62



Umfangreiche Untersuchungen an Komplexen dieser Art erlaubten die Aufstellung der folgenden Stabilitätsreihe für die einzelnen Isomerentypen¹²³⁾.



Bei gleichbleibendem Übergangsmetall M nimmt die Bevorzugung des Metall-Chalkogen-gebundenen Isomers von Sauerstoff über Schwefel zu Selen in beachtlicher Weise zu. So können M-O-P-verknüpfte Komplexe nicht mehr isoliert werden.

und sind auch spektroskopisch nur kurzzeitig nachweisbar. Über Schwefel gebundene Verbindungen sind dagegen von fast allen untersuchten Übergangsmetallen zugänglich. Bei den Organophosphanselenid-Komplexen sind schließlich nur noch diejenigen mit der Elementabfolge M-Se-P bekannt. Umgekehrt sind bei den Komplexen, bei denen der Chalkogen-Organophosphan-Ligand über Phosphor an das Zentralatom gebunden ist, diejenigen mit Sauerstoff als Chalkogen am stabilsten und nur als solche isolierbar. Im Fall der Organophosphan-Schwefel-Komplexe sind beide Isomere gleichermaßen zugänglich, wenngleich auch hier das über Phosphor gebundene Isomer die beständigere Form darstellt. Weiterhin werden die Metall-Chalkogen-verknüpften Komplexe innerhalb einer homologen Reihe von Übergangsmetallen, beispielsweise von Chrom über Molybdän nach Wolfram, bzw. von Mangan nach Rhenium, zusehends stabiler. Für die in dieser Arbeit dargestellten Komplexe 41 bzw. 42 ergab sich damit, daß die Rheniumverbindung sich wahrscheinlich als 41b mit Metall-Schwefel-Bindung isolieren lassen sollte, während der Mangankomplex eher als Mangan-Phosphor-gebundenes 42a anfallen sollte.

Diorganoarsen-Chalkogen-Komplexe sind bislang nur in geringer Zahl bekannt^{46, 105-107, 112}). An ihnen beobachtet wurden Umlagerungen^{46, 106, 107}) und teilweise auch Entschwefelungsreaktionen¹¹²), die alle den Schluß zulassen, daß die Arsen-gebundenen Isomere deutlich stabiler sind als die Schwefel-gebundenen. Jedoch wird auch für Verbindungen, deren Syntheseweg bereits eine Metall-Arsen-Bindung nahelegt, die Möglichkeit einer Isomerisierung zum Metall-Schwefel-Arsen-Isomeren diskutiert¹⁰⁵).

Zur Vereinfachung werden, wie teilweise auch in der Literatur¹⁰⁵), Komplexe mit der Elementabfolge Metall-S-AsMe₂ im folgenden als Thioarsan- und solche mit der Abfolge Metall-AsMe₂S als Arsansulfid-Komplexe benannt. In gleicher Weise erfolgt die Namensgebung für entsprechende Phosphorverbindungen (Thiophosphan bzw. Phosphansulfid).

Bei den in dieser Arbeit dargestellten Komplexen 35, 50, 56 und 59 wurde auf

Grund des Syntheseweges erwartet, daß die Verbindungen in der Thioarsan-Form vorliegen. Eine Isomerisierung in die Arsansulfid-Form konnte jedoch nicht von vorneherein ausgeschlossen werden. Als erstes galt es damit die Elementabfolge zu klären. Unabhängig davon aber, welche Elementabfolge bevorzugt wird, stellen diese Verbindungen metallorganische Lewis-Basen dar, mit Donoratomen, die sich in β -Stellung zum Übergangsmetallzentrum befinden. Sie sollten also einen Zugang zu Homo- und Hetero-Mehrkernkomplexen mit brückenbildenden Schwefel-Arsen-Einheiten ermöglichen.

3.1 Zweifach-phosphansubstituierte Carbonylkomplexe des Mangans und Rheniums mit funktionellen Thioarsan-Liganden

Die Komplexe 35a und b können, wie in den Abschnitten 2.1.3, 2.2.2 und 2.2.3 beschrieben wurde, auf zwei voneinander unabhängigen Synthesewegen erhalten werden. Bei der Darstellung von 35a durch Umsetzung von Me_2AsCl mit dem Gemisch von mer-trans- und fac-9a konnte das, verglichen mit mer-trans-35a deutlich schwerer lösliche, fac-35a teilweise durch Kristallisation abgetrennt werden. Durch Erhitzen des Filtrats gelang es, das noch in Lösung verbleibende restliche fac-35a in stereochemisch einheitliches mer-trans-35a zu überführen. Neben einer fac- nach mer-trans-Umlagerung konnte hierbei aber auch eine Isomerisierung von der Thioarsan- in die Arsansulfid-Form erfolgen. Analog zur Darstellung der Komplexe 52 und 57¹⁰⁵⁾ (Gl.(6), Seite 47) sollte durch Oxidation mit Schwefel oder Selen am schnellsten der Nachweis für eine endständige Dimethylarsenidofunktion zu erbringen sein. Diese Reaktionen ließen sich hier in allen untersuchten Fällen durchführen. Erhalten werden konnten so die Thioarsansulfid- und -selenid-Komplexe mer-trans-63a und b, fac-63 und fac-64.



Die Oxidation mit Schwefel stellt insofern ein Problem dar, als sie mit stöchiometrischen Mengen an Schwefel sehr langsam abläuft. Überschüssiger Schwefel andererseits läßt sich durch Kristallisation nur sehr schwer wieder abtrennen. So gelang es nicht, fac-63a analysenrein zu erhalten. Eine an diesem Komplex versuchte säulenchromatographische Trennung vom Schwefel verlief unter vollständiger Zersetzung von 63a. Indirekt konnte es jedoch durch ein analysenreines Derivat charakterisiert werden. Durch Umsetzung von fac-63a mit dem Pentacarbonyl-Wolfram-THF-Komplex wurde 65 erhalten. Dies beweist gleichzeitig, daß solche Organometall-Thioarsansulfid-Komplexe zum Aufbau von S-As-S-verbrückten Mehrkernkomplexen geeignet sind. Wegen der hohen Zersetzlichkeit von 65 in Lösung (insbesondere unter Lichteinwirkung) wurde jedoch darauf verzichtet, weitere Verbindungen dieser Art darzustellen.

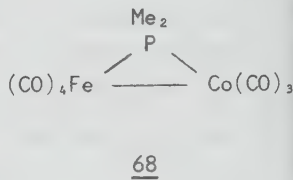
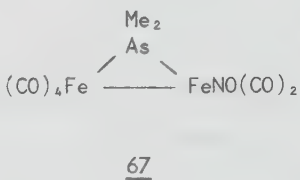
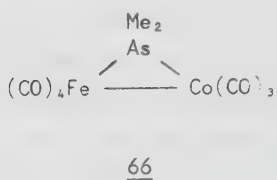


65

Interessant wäre in diesem Zusammenhang, ob sich die Komplexe 63a und b als potentiell zweizählige Liganden zum Aufbau von Vierring-Systemen nutzen lassen. In Frage kämen hierfür beispielsweise Umsetzungen mit den Tetracarbonyl-Norbornadien-Komplexen von Chrom, Molybdän und Wolfram. Entsprechende Untersuchungen wurden bislang jedoch noch nicht durchgeführt.

Nicht völlig ausgeschlossen werden konnte bei den Chalkogenierungsreaktionen, daß das Chalkogen in die Metall-Arsen-Bindung inseriert wird. Mit Schwefel als Chalkogen unterscheiden sich die hieraus entstehenden Produkte nicht. Mit Selen hingegen könnte man sowohl ein Metall-Selenoarsansulfid als auch ein Metall-Thioarsanselenid erwarten. Da sich diese beiden Möglichkeiten analytisch nicht und wahrscheinlich spektroskopisch kaum unterscheiden, könnte hier nur eine Röntgenstrukturuntersuchung weiteren Aufschluß geben. Die Umsetzung von 35a mit Selen wurde nicht untersucht, mit Tellur reagierten weder 35a noch 35b.

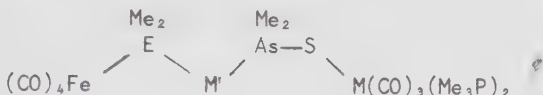
Weitere Hinweise für das Vorliegen einer endständigen Dimethylarsenidofunktion ergaben sich aus den Umsetzungen von 35a und b mit den basenverbrückten Zweikern-Komplexen 66¹³³⁾, 67¹³⁴⁾ und 68¹³⁵⁾, die jeweils über eine Metall-Metall-Bindung verfügen.



Von diesen Verbindungen ist bekannt, daß sich die Metall-Metall-Bindungen durch Nucleophile leicht in eindeutiger Weise zu stereochemisch einheitlichen Produkten öffnen lassen^{87,136-142)}. Dabei entstehen je nach Art der Lewis-Base offenkettige Zwei- oder Mehrkernkomplexe. Die Addition des Nucleophils erfolgt hierbei grundsätzlich an das Cobaltatom bzw. die Eisennitrosyleinheit¹³⁶⁻¹⁴²⁾.

Wie erwartet, ließen sich auch die Organometall-Thioarsan-Komplexe 35a und b unter Öffnung der Metall-Metall-Bindung an die Zweikernkomplexe 66, 67 und 68 addieren. Bezüglich der Reaktivität sowohl der Thioarsan-Verbindungen als auch der Zweikernkomplexe wurden aber erhebliche Unterschiede beobachtet. So reagierten das mer-trans-Isomere 35a und die beiden fac-Isomere 35a und b mit 66 innerhalb weniger Sekunden praktisch quantitativ zu 69a und b, die direkt aus der Reaktionslösung als analysenreine Pulver anfielen. Ebenfalls sehr rasch und quantitativ reagierten mer-trans-35a und fac-35b mit 67 zu 70a und b. Dagegen setzte sich mer-trans-35b zwar auch in sehr guter Ausbeute, aber deutlich langsamer (5-6 h) mit 66 bzw. 67 zu 69b und 70b um. Ebenfalls sehr langsam und zusätzlich in schlechter Ausbeute war 71 aus 68 und fac-35a zugänglich. Die Umsetzungen von 35b mit 68 wurden daraufhin nicht mehr untersucht. Mit Dieisenenneacarbonyl reagierten fac-35a und b zu 72a und b. Diese in gewünschtem Sinne verlaufenden Reaktionen zu den Komplexen

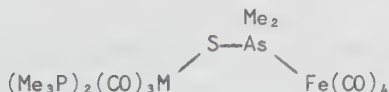
69-72 sind ein weiteres Indiz für das Vorliegen einer terminalen Arsenido-funktion in den Komplexen 35. Denn mehrere Versuche, im Verlauf dieser Arbeit 66 mit 8a umzusetzen, verliefen negativ. 66 zersetzte sich dabei langsam zu einem hochviskosen Öl, während 8a spektroskopisch unverändert blieb. Mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, reagierte 8a überhaupt nicht, entsprechend der Beobachtung, daß bisher keine Organosulfan-Komplexe des Eisens aus $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, darzustellen waren.



69 E = As M' = $\text{Co}(\text{CO})_3$ a) M = Mn b) M = Re

70 E = As M' = $\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_2$ a) M = Mn b) M = Re

71 E = P M' = $\text{Co}(\text{CO})_3$ M = Mn

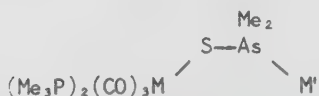


72 a) M = Mn b) M = Re

Demgemäß reagierte mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, auch das Organometall-Thiophosphan 41b, nicht aber das Organometall-Phosphansulfid 42a (vgl. hierzu Abschnitt 3.2). Die Elementabfolge M-S-As der Komplexe 35a und b kann damit als gesichert betrachtet werden.

Die Lewis-Basizität der Organometall-Thioarsan-Komplexe 35a und b wurde auch durch ihre Umsetzung mit photochemisch erzeugten Metallcarbonyl-THF-Komplexen¹⁰³⁾ demonstriert. Erhalten wurden hierbei in glatter Reaktion die neuen Thioarsan-verbrückten Zweikernkomplexe 73-76. Zur Darstellung von 74a und 76a wurde anfangs ein Gemisch der mer-trans- und fac-Isomere 35a eingesetzt. Die hierbei anfallenden Öle kristallisierten erst nach längerem Stehen und

als reine fac-Isomere aus. Während im Reaktionsgemisch anfangs in den IR- u. NMR-Spektren beide Isomere beobachtet wurden, enthielten nun auch die Filtrate ausschließlich fac-74a bzw. fac-76a. Dies ist insofern bemerkenswert, als bei nahezu allen bekannten $(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{CO})_3\text{M-X}$ -Systemen immer eine mehr oder weniger schnelle Isomerisierung vom fac- zum mer-trans-Isomeren beobachtet wird. Der umgekehrte Fall einer mer-trans- $\rightarrow$ fac-Isomerisierung wurde bislang noch nicht beschrieben. Ausschlaggebend für die hier beobachtete umgekehrte Isomerisierung könnten sterische Faktoren sein.



73-76 a) M = Mn b) M = Re

73 M' = $\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}$

74 M' = $\text{Cr}(\text{CO})_5$

75 M' = $\text{Mo}(\text{CO})_5$

76 M' = $\text{W}(\text{CO})_5$

Die Annahme einer endständigen Dimethylarsenido-Funktion in den Komplexen 35f konnte kurz vor Beendigung dieser Arbeit durch einige unabhängige Synthesen weiter erhärtet werden. Gemäß Gl.(4) (vgl. Seite 36) reagierten auch die Dimethylchlorarsan-Komplexe 77¹⁴³⁾, 78¹⁴⁴⁾ und 79¹⁴⁴⁾ unter Me_3SnCl -Abspaltung mit einem Gemisch der Isomere 9a zu den vorstehend beschriebenen Verbindungen 73a, 75a und 76a. Die Rheniumkomplexe fac-73b und fac-75b wurden nur auf diesem Syntheseweg aus fac-9b und 77 bzw. 78 dargestellt. Mer-trans-76a konnte auch aus mer-trans-8a durch Umsetzung mit 79 in Gegenwart von Et_3N erhalten werden. Jedoch wurde auch hier eine langsame Isomerisierung zum facialen Isomer beobachtet.



77

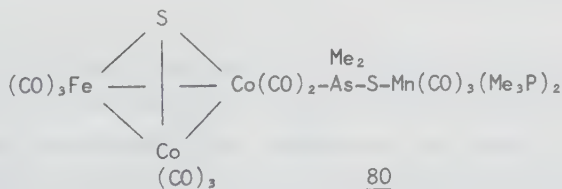
78

79

Diese unabhängigen Synthesen sind insofern bemerkenswert, als es in der metallorganischen Chemie bislang nur sehr wenig Beispiele dafür gibt, daß zwei

koordinierte funktionelle Liganden in der Ligandensphäre miteinander reagieren¹⁴⁴⁻¹⁴⁷). Im allgemeinen wird die Reaktivität koordinierter Liganden drastisch herabgesetzt¹⁴⁴). "Peripherie-Reaktionen"¹⁴⁸) beschränken sich daher meist auf den einfachen Austausch funktioneller Gruppen am Liganden. Weitere Reaktionen von funktionellen Liganden, die eine hohe Affinität zueinander haben, sollten jedoch, wie hier gezeigt wurde, möglich sein. Beispielsweise sollten Umsetzungen von 8 oder 9 mit Diorgano-Antimon-Halogenid-Komplexen zu Schwefel-Antimon-verbrückten Verbindungen führen.

Die Umsetzung von 35a mit dem Dreikerncluster 5¹⁷) verlief ebenfalls glatt. Unter Substitution einer CO-Gruppe an einem Cobaltatom bildete sich hierbei 80. Dagegen blieben weitere Versuche, ausgehend von 80 durch Thermolyse einen manganhaltigen Cluster zu erhalten, ohne Erfolg. In einer unübersichtlichen Reaktion bildete sich hierbei eine Vielzahl von Verbindungen, die auch durch Säulenchromatographie nicht getrennt werden konnten. 80 fiel in schwarzen, glänzenden Kristallen vom Schmp. 97°C an. Im IR-Spektrum von 80 werden acht Banden bei (in C₆H₁₂) 2078st, 2024sst, 2012Sch, 1980ss, 1955Sch, 1949Sch, 1940m und 1912st beobachtet. Im NMR-Spektrum liegen die Signale der Me₃P-Gruppen bei δ = 0,90 ppm (1:1:1-Pseudotriplett, N = 8.4 Hz), für die Me₂As-Gruppe wird ein Singulett bei δ = 1.74 ppm erhalten.



Die IR- und NMR-Spektren der Komplexe 63-65 und 69-76 sind in den Tabellen 14 bis 18 zusammengefaßt. Die IR-Spektren entsprechen in der Anzahl ihrer Banden nicht immer denen, die man aus einer Superposition der Spektren der einzelnen Molekülteile erwarten würde. Dies macht sich bei den Komplexen 74-76 beson-

ders stark bemerkbar. Bei ihnen wird die von der $(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{CO})_3\text{M}$ -Gruppierung stammende Bande mittlerer Energie durch die $\text{A}_1(1)$ - oder die E-Bande der Pentacarbonylmetall-Gruppe in manchen Fällen verdeckt. Auch bei den Komplexen 69-71 ist eine genaue Zuordnung der Banden infolge von Überlagerungen teilweise erschwert. Auf eine tabellarische Aufschlüsselung nach einzelnen Metallcarbonyl-Einheiten wird daher verzichtet.

Typisch für die NMR-Spektren der hier betrachteten Komplexe ist, daß die Signale der AsMe_2 -Gruppe nach erfolgter Koordination oder Oxidation um durchschnittlich 0,2-0,4 ppm nach tieferem Feld verschoben sind. Die Signale der Trimethylphosphan-Liganden erscheinen dagegen durchweg hochfeldverschoben. Während sich die Verschiebung der AsMe_2 -Signale zu tieferem Feld zwanglos durch den Elektronenzug am Arsen erklären läßt, kann für das zweite Phänomen keine einfache Erklärung gegeben werden. Es findet jedoch eine Parallele in Derivaten des Komplexes 81. Auch dort wurde sowohl für die Signale der AsMe_2 -Gruppen als auch für die der R_3P -Liganden der gleiche Trend beobachtet^(87,149).



81

Die Tieffeldverschiebung der Brückenligand-Signale in den Derivaten der Komplexe 66-68 um durchschnittlich 0,5 ppm entspricht ebenfalls der Erwartung. Denn bei einer Vielzahl von verbrückten Zweikernkomplexen konnte gezeigt werden, daß die Signale der Brückenliganden in Komplexen mit Metall-Metall-Bindung stets um etwa 0,3-0,5 ppm bei höherem Feld liegen als in den entsprechenden Komplexen ohne Metall-Metall-Bindung^(134,136-141). Die Zuordnung der beiden verschiedenen AsMe_2 -Signale in den Komplexen 69 und 70 war zweifelsfrei möglich. So wurden bei der Umsetzung von 66 mit einem 1:1-Gemisch der Isomere von 35a im Bereich der AsMe_2 -Protonen drei Signale in den Intensitäts-

Tabelle 14 IR- und NMR-Spektren der Thioarsan-Chalkogenid-Komplexe 63 und 64

Komplex	CO-Valenzschwingungen			$d(\text{Me}_3\text{P})$	N	Signal- form ^{a)}	$d(\text{AsMe}_2)$
mer-trans- <u>63a</u>	2032s	1944sst	1910st	1.33	8.3	A	1.80
	fac-63a	2022st	1911sst	1.11	8.2	B	1.94
mer-trans- <u>63b</u>	2046s	1944sst	1897st	1.32	8.0	B	1.78
	fac-63b	2034st	1952st	1.25	8.4	A	1.95
fac- <u>64b</u>	2034st	1952st	1909sst	1.22	8.4	A	2.10

a) A 2:1:2-Pseudotriplett, B 1:1:1-Pseudotriplett

Tabelle 15 IR-Spektren der Dreikernkomplexe 69-71

Komplex	CO-Valenzschwingungen									
mer-trans- <u>69a</u>	2068s	2028m	1979st	1965m	1954st	1941st	1936st	1924sst	1915st	
fac- <u>69a</u>	2062s	2024m	2018m	1980m	1967m	1952st	1941m	1932sst	1915sst	
mer-trans- <u>69b</u>	2062s	2028m	1982st	1969m	1958st	1942sst	1928st	1914sst	1898ss	
fac- <u>69b</u>	2062ss	2022st	1982s	1969s	1955st	1942m	1926st	1912sst	1896ss	
mer-trans- <u>70a</u>	2034m	2010s	1944sst	1925st	1915st	1902m		$\gamma-(\text{NO})$:	1743s	
mer-trans- <u>70b</u>	2058ss	2040m	1950sst	1942Sch	1928st	1914sst		$\gamma-(\text{NO})$:	1745s	
fac- <u>70b</u>	2044m	2028m	1954st	1948st	1935st	1914sst		$\gamma-(\text{NO})$:	1744s	
fac- <u>71a</u>	2058ss	2038m	2020m	1987m	1970s	1959st	1947s	1928sst	1919sst	

Tabelle 16 NMR-Spektren der Dreikernkomplexe $(Me_3P)_2(CO)_3M-S-AsMe_2-M'-EMe_2-M''$ 69-71

Komplex	M	M'	M''	E	$d(Me_3P)$	N	Signal- form	$d(AsMe_2)$	$d(EMe_2)$
mer-trans-69a	Mn	$Co(CO)_3$	$Fe(CO)_4$	As	1.08	8.3	A	1.52	1.90
fac-69a	Mn	$Co(CO)_3$	$Fe(CO)_4$	As	0.90	8.5	B	1.72	1.90
mer-trans-69b	Re	$Co(CO)_3$	$Fe(CO)_4$	As	1.26	7.4	B	1.53	1.95
fac-69b	Re	$Co(CO)_3$	$Fe(CO)_4$	As	1.00	8.2	A	1.68	1.93
mer-trans-70a	Mn	$Fe(NO)(CO)_2$	$Fe(CO)_4$	As	1.08	8.2	A	1.59	1.93
mer-trans-70b	Re	$Fe(NO)(CO)_2$	$Fe(CO)_4$	As	1.27	7.2	B	1.58	1.95
fac-70b	Re	$Fe(NO)(CO)_2$	$Fe(CO)_4$	As	0.98	8.2	A	1.70	1.96
fac-71a	Mn	$Co(CO)_3$	$Fe(CO)_4$	P	0.87	8.1	B	1.71	2.01 ^{b)}

a) A 2:1:2-Pseudotriplett, B 1:1:1-Pseudotriplett

b) Dublett, J= 10.0 Hz

Tabelle 17 IR-Spektren des Thioarsansulfid-verbrückten Zweikernkomplexes 65, sowie der Thioarsan-verbrückten Zweikernkomplexe 72-76

Komplex	CO-Valenzschwingungen									
fac- <u>65</u>	2064ss	2022s	1978ss	1968ss	1943m	1933st	1921sst	1902st	1898Sch	
fac- <u>72a</u>	2042m	2018m	1971s	1941st	1932st	1929st	1912sst			
fac- <u>72b</u>	2044m	2022m	1976ss	1967m	1958m	1936st	1909sst			
fac- <u>73a</u>	2012st	1938st	1929st	1906sst	1869sst					
fac- <u>73b</u>	2020st	1940st	1930st	1907sst	1870st					
mer-trans- <u>74a</u>	2060s	2015s	1940st	1935st	1909m					
fac- <u>74a</u>	2060s	2018m	1941Sch	1937sst	1910st					
fac- <u>74b</u>	2060s	2022m	1953s	1942Sch	1938sst	1909st				
fac- <u>75a</u>	2066s	2008m	1954Sch	1943sst	1933Sch	1906st				
fac- <u>75b</u>	2066s	2022m	1953Sch	1942sst	1932st	1905st				
mer-trans- <u>76a</u>	2070s	2030s	1935sst	1931st	1909m					
fac- <u>76a</u>	2078ss	2020s	1941Sch	1938sst	1912m					
fac- <u>76b</u>	2068ss	2020m	1953Sch	1941Sch	1936sst	1909st				

Tabelle 18 NMR-Spektren des Zweikernkomplexes $(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{CO})_3\text{Mn-S-AsMe}_2=\text{S-W}(\text{C})$
65, und der Zweikernkomplexe $(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{CO})_3\text{M-S-AsMe}_2-\text{M}'$ 72-76

Komplex	M		$\delta(\text{Me}_3\text{P})$	N	Signal- form ^{a)}	$\delta(\text{AsMe}_2)$
fac- <u>65</u>	Mn	$\text{W}(\text{CO})_5$	0.97	8.2	B	1.89
fac- <u>72a</u>	Mn	$\text{Fe}(\text{CO})_4$	0.93	8.5	B	1.90
fac- <u>72b</u>	Re	$\text{Fe}(\text{CO})_4$	1.00	8.4	A	1.80
fac- <u>73a</u> ^{b)}	Mn	$\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}$	0.96	8.4	B	1.87
fac- <u>73b</u> ^{b)}	Re	$\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}$	1.06	8.4	A	1.82
mer-trans- <u>74a</u>	Mn	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	1.11	8.2	A	1.55
fac- <u>74a</u>	Mn	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	0.92	8.0	B	1.75
fac- <u>74b</u>	Re	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	0.99	8.6	A	1.71
fac- <u>75a</u>	Mn	$\text{Mo}(\text{CO})_5$	0.91	8.3	B	1.73
fac- <u>75b</u>	Re	$\text{Mo}(\text{CO})_5$	1.03	8.2	A	1.72
mer-trans- <u>76a</u>	Mn	$\text{W}(\text{CO})_5$	1.13	8.2	A	1.71
fac- <u>76a</u>	Mn	$\text{W}(\text{CO})_5$	0.92	8.3	B	1.86
fac- <u>76b</u>	Re	$\text{W}(\text{CO})_5$	1.00	8.4	A	1.81

a) A 2:1:2-Pseudotriplett, B 1:1:1-Pseudotriplett

b) $\delta(\text{Cp}) = \underline{73a}: 4.40 \text{ ppm}, \underline{73b}: 4.45 \text{ ppm}$

ten 2:1:1 beobachtet. Dadurch konnte das bei tieferem Feld liegende AsMe_2 -Signal der Fe-As-Co-Brücke zugeordnet werden. In vergleichenden Umsetzungen mit den getrennten Isomeren von 35a wurden NMR-Spektren erhalten, die im AsMe_2 -Bereich je zwei Signale gleicher Intensität zeigten. Die Lage dieser Signale und die Signallage der Phosphanliganden entsprachen hierbei denjenigen, die im Gemisch der Isomere beobachtet wurde. Damit folgt aber auch, daß die Stereochemie des eingesetzten Organometall-Thioarsan-Komplexes keinen Einfluß auf die Signallage der Fe- AsMe_2 -Co-Brücke in 69a hat.

Die Identität und Konstitution der Derivate der Thioarsan-Komplexe 35 wurde an zwei ausgewählten Beispielen abgesichert. Repräsentativ für ein Chalkogenierungsprodukt und einen Zweikernkomplex wurde vom Thioarsanselenid-Komplex 64b und der Thioarsan-verbrückten Zweikernverbindung 72b je ein EI-Massenspektrum aufgenommen. In beiden Spektren wird das Molekülion in guter Intensität in dem für Rheniumverbindungen typischen Isotopenmuster beobachtet. In 64b wird nach einem CO-Liganden zunächst das Selenatom abgespalten. Weitere Fragmente zeigen die sukzessive Abspaltung der beiden verbleibenden CO- und eines Me₃P-Liganden. Als intensivstes Signal des Spektrums (bei höheren Massen) wird das Fragment (Me₃P)ReSAsMe₂ (m/e = 400 bezogen auf ¹⁸⁷Re) erhalten. Dieses Fragment scheint außerordentlich stabil zu sein. Denn es wird auch im Spektrum von 72b in sehr guter Intensität beobachtet. Im Übrigen zeigt das Spektrum von 72b, ausgehend vom Molekülion, die sukzessive Abspaltung aller sieben CO- und eines Me₃P-Liganden sowie die des Eisenatoms an.

Die Komplexe 63-65 und 73-76 sind blaßgelb bis orange gefärbt. Intensiver gefärbt sind die Thioarsan-verbrückten Komplexe 72a und b sowie die Dreikernkomplexe 69-71. Die Verbindungen sind alle, auch in Lösung, kurzzeitig luftstabil. Ihre Löslichkeit in unpolaren organischen Lösungsmitteln ist unterschiedlich und hängt stark davon ab, ob als Ausgangsverbindung der Mangan- oder der Rhenium-Komplex 35a oder b eingesetzt wurde. In allen Lösungsmitteln gut löslich sind lediglich die beiden Isomere des Thioarsan-sulfid-Komplexes 63a und die Thioarsan-verbrückten Zweikernkomplexe 73a und b. Alle übrigen hier zu diskutierenden Verbindungen sind in Benzol mäßig, in Cyclohexan schwer und in Petrolether sehr schwer löslich. Generell gilt auch hier, daß Komplexe, die Mangan enthalten etwas leichter löslich sind, als die entsprechenden Rhenium-haltigen Verbindungen. Die Farben, Schmelzpunkte und Ausbeuten der Komplexe 63-65 und 69-76 sind in Tabelle 19 zusammengefaßt.

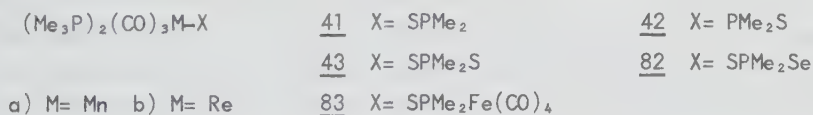
Tabelle 19 Charakterisierung der Komplexe 63-65 und 69-76

Komplex	Farbe	Schmp. [°C]	Ausbeute [%]
mer-trans- <u>63a</u>	orange	109-112	45
fac- <u>63a</u>	orange	97	72
mer-trans- <u>63b</u>	hellgelb	122	32
fac- <u>63b</u>	hellgelb	140-146	80
fac- <u>64b</u>	blaß rötlich	122-126	98
fac- <u>65a</u>	hellgelb	102-104	50
mer-trans- <u>69a</u>	dunkelrot-lila	95 (Zers.)	100
fac- <u>69a</u>	dunkelrot-lila	105-107	99
mer-trans- <u>69b</u>	rotbraun	110-113	98
fac- <u>69b</u>	rotbraun	107-109	98
mer-trans- <u>70a</u>	dunkelbraun	96-98 (Zers.)	99
mer-trans- <u>70b</u>	rotbraun	92 (Zers.)	93
fac- <u>70b</u>	hellbraun	104-106	99
fac- <u>71a</u>	orange	93	25
fac- <u>72a</u>	dunkelrot-braun	78	80
fac- <u>72b</u>	rotbraun	98 (Zers.)	96
fac- <u>73a</u>	orange	80 (Zers.)	69
fac- <u>73b</u>	gelb	115 (Zers.)	57
mer-trans- <u>74a</u> ^{a)}	-	-	-
fac- <u>74a</u>	orange	96	90
fac- <u>74b</u>	gelb	112 (Zers.)	84
fac- <u>75a</u>	orange	83-85	86
fac- <u>75b</u>	blaßgelb	108-110	62
mer-trans- <u>76a</u>	orange	108 (Zers.)	81
fac- <u>76a</u>	orange	107-109	69
fac- <u>76b</u>	hellgelb	114	82

a) konnte nur im Reaktionsgemisch spektroskopisch beobachtet werden

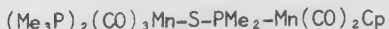
3.2 Organometall-Thiophosphan- und -Phosphansulfid-Komplexe des Mangans und des Rheniums

Wie bereits erwähnt, bereitete die Darstellung der Organometall-Thiophosphan- bzw. -Phosphansulfid-Komplexe 41 respektive 42 einige Schwierigkeiten. So konnte die Mangan-Verbindung nur in schlechten Ausbeuten und die Rhenium-Verbindung nicht kristallin und analysenrein erhalten werden. Wie für die Verbindungen 35a und b mit basischem Arsenatom galt es auch bei diesen Komplexen, zuerst die Frage der Elementabfolge zu klären. Geeignet hierzu erschienen Chalkogenierungsreaktionen. Mit Schwefel als Chalkogen und Mangan als Zentralatom sollte hierbei der bereits aus 9a und Me_2PSCl dargestellte Komplex 43a entstehen (vgl. Seite 37). Die Umsetzungen mit Schwefel und Selen verliefen jedoch nur für die Rheniumverbindungen erfolgreich. Innerhalb weniger Stunden bildeten sich so die Komplexe 43b und 82b. Für die Bildung der analogen Mangan-Komplexe ergaben sich spektroskopisch unter gleichen Reaktionsbedingungen auch nach Tagen keinerlei Hinweise. Dies deutet darauf hin, daß der Mangan-Komplex von vorneherein in der Phosphansulfid-Form 42a vorliegt, der Rhenium-Komplex dagegen in der Thiophosphan-Form 41b. Die Umsetzungen mit Dieisenenneacarbonyl (vgl. auch Abschn. 3.1) erhärteten diese Annahme. Das erwartete Derivat 83 konnte ausschließlich aus 41b erhalten werden.



Weitere Hinweise bezüglich der Elementabfolge wurden auch durch die Umsetzung von 41a respektive 42a mit dem photochemisch erzeugten $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn-THF}$ -Komplex erwartet. So sollte eine endständige PMe_2 -Gruppe im NMR-Spektrum des hieraus entstehenden Komplexes 84 zu einer Aufspaltung des Cyclopenta-

dienyl-Signales führen, wohingegen man in 85, in dem das Schwefelatom der Donor ist, nur ein Singulett erwartet.



84

85

Die für diese Umsetzung eingesetzte "Mangan-Phosphin-Base" war nach den IR- und NMR-Spektren stereochemisch einheitlich. Das aus der Reaktion erhaltene Produkt entsprach auch der für 84 oder 85 geforderten analytischen Zusammensetzung. Die erhaltenen Spektren (insbesondere das NMR-Spektrum) sind jedoch nur mit einer teilweisen Isomerisierung im Verlauf der Reaktion erklärbar. Beobachtet werden im Me_3P - und PMe_2 -Bereich jeweils zwei Signale (vgl. Tabelle 21). Das Cyclopentadienyl-Signal dagegen erscheint nur als Singulett. Dies bedeutet einerseits, daß die Stereochemie der "Phosphin-Base" keinen Einfluß auf die Lage des Cyclopentadienyl-Signals im Komplex 84 oder 85 hat, und andererseits auch mit einiger Wahrscheinlichkeit, daß eher 85 gebildet wurde. Damit folgt, wie auch aus den negativ verlaufenden Umsetzungen mit Schwefel und Selen, daß die "Mangan-Phosphin-Base" als Metall-Phosphan-Sulfid 42a und nicht als Thiophosphan 41a vorliegt.

Die Umsetzungen von 42a mit den Pentacarbonyl-THF-Komplexen von Molybdän und Wolfram zeigten, daß auch Komplexe, die in der Phosphansulfid-Form vorliegen, zum Aufbau von Schwefel-Phosphor-verbrückten Zweikernkomplexen geeignet sind. In glatter Reaktion wurden hierbei die Zweikernkomplexe 86 und 87 erhalten.



86 M= Mo

87 M= W

Obgleich sich aus 42a und Dieisenenneacarbonyl kein $(\text{CO})_4\text{Fe}$ -Derivat darstellen ließ, belegen die Umsetzungen von 42a mit den Pentacarbonyl-THF-Komplexen von Molybdän und Wolfram, daß auch Verbindungen, die in der Phosphansulfid-Form vorliegen, zum Aufbau von Schwefel-Phosphor-verbrückten Zweikernkomplexen geeignet sind. Die Rhenium-Verbindung 41b, die in der Thiophosphan-Form vorliegt, bewies dies bereits durch die erfolgreich verlaufende Umsetzung mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ zu 83b. Umsetzungen von 41b mit Metallcarbonyl-THF-Komplexen zu weiteren Schwefel-Phosphor-verbrückten Verbindungen sollten ebenfalls möglich sein. Solche Reaktionen wurden jedoch aus Zeitgründen nicht mehr untersucht.

Die IR-Spektren der Komplexe 43b, 82b, 83b und 85-87 sind in Tabelle 20 zusammengefaßt, Tabelle 21 gibt deren NMR-Spektren und Tabelle 22 deren physikalische Charakterisierung wieder.

Während die IR-Spektren der Komplexe 43b, 82b, 85 und 86 in Anzahl der CO-Valenzschwingungen, deren Intensitäten und ungefährender Lage der Erwartung entsprechen, trifft dies für die Komplexe 83b und 87 nicht zu. Für diese beiden Verbindungen werden im IR-Spektrum mehr Banden beobachtet, als dies durch eine Superposition der CO-Valenzschwingungen der einzelnen Molekülteile zu erwarten gewesen wäre. Dies könnte durch eine Symmetriestörung in diesen Verbindungen hervorgerufen werden.

In den NMR-Spektren der Komplexe 43b, 82b und 83b erscheinen sowohl die Me_3P -Signale als auch die der PMe_2 -Gruppen gegenüber denjenigen der Ausgangsverbindung 41b nach erfolgter Oxidation beziehungsweise nach Koordination an die $(\text{CO})_4\text{Fe}$ -Gruppe bei tieferem Feld. Während diese Tieffeldverschiebung für die Me_3P -Protonen nur 0.04–0.07 ppm beträgt, sind die Signale der Thiophosphan-Gruppe gegenüber denjenigen der Ausgangsverbindung 41b in 83b um 0.12 ppm und in den Spektren der aus den Chalkogenierungsreaktionen erhaltenen Komplexe 43b und 82b um 0.49 bzw. um 0.63 ppm nach tieferem Feld verschoben.

Tabelle 20 IR-Spektren der Komplexe 43b, 82b, 83b und 85-87

Komplex	CO-Valenzschwingungen			
<u>43b</u>	2024st	1951st	1904sst	
<u>82b</u>	2024st	1951st	1904sst	
<u>83b</u>	2046m	2024m	1968s	1958s
	1943st	1937Sch	1930st	1911sst
<u>85</u>	2012st	1936Sch	1930st	1918st
	1875m			
<u>86</u>	2062s	2010m	1941st	1932sst
	1922m	1897m		
<u>87</u>	2060s	2018st	1960s	1941st
	1932st	1922st	1912sst	1895m

Tabelle 21 NMR-Spektren der Komplexe 43b, 82b, 83b und 85-87

Komplex	$\delta(\text{Me}_3\text{P})$	Signal- form ^{a)}	N	$\delta(\text{PMe}_2)$	J
<u>43b</u>	1.20	A	8.2	2.06	11.8
<u>82b</u>	1.17	A	7.9	2.20	12.0
<u>83b</u>	1.20	B	8.0	1.69	7.6
<u>85</u> ^{b)}	1.23	A	8.2	1.72	7.6
	1.00	B	8.0	1.89	8.4
<u>86</u>	0.98	B	8.4	1.62	7.2
<u>87</u>	0.98	B	8.5	1.62	7.2

a) A 2:1:2-Pseudotriplett B 1:1:1-Pseudotriplett

b) $\sigma(\text{Cp}) = 4.43 \text{ ppm}$

Diese Tieffeldverschiebung der PMe_2 -Signale in den Komplexen 43b und 82b liegt in der gleichen Größenordnung, wie sie in den Thioarsansulfid- bzw. -selenid-Komplexen 63 und 64 für die AsMe_2 -Gruppe beobachtet wurde und entspricht damit der Erwartung.

Während das IR-Spektrum von 85 in der Anzahl der Banden und ihrer Intensität der Erwartung entspricht (s.o.) und daraus geschlossen werden könnte, daß 85 stereochemisch einheitlich anfiel, läßt sich sein NMR-Spektrum nur damit erklären, daß im Verlauf der zu 85 führenden Reaktion eine teilweise Isomerisierung an 42a stattfand. So werden im Bereich der Me_3P -Gruppen ein 2:1:2- und ein 1:1:1-Pseudotriplett in den Intensitäten 2:1 beobachtet. Für die PMe_2 -Protonen werden zwei Dubletts im gleichen Intensitätsverhältnis erhalten. Dagegen erscheint das Signal des Cp-Liganden als Singulett und schließt damit die Struktur 84 aus.

In den NMR-Spektren der Komplexe 86 und 87 sind sowohl die Signale der Me_3P -Gruppen als auch diejenigen des PMe_2 -S-Brückenliganden hochfeldverschoben. Beides entspricht nicht der Erwartung. Jedoch unterstützt die Hochfeldverschiebung der PMe_2 -Signale ebenfalls die Annahme, daß der Ausgangs-Mangan-komplex in der Phosphansulfid-Form vorlag. Denn die PMe_2 -Signale des aus der Umsetzung von 41b (Thiophosphan-Form) mit $\text{Fe}_2(\text{CO})$, erhaltenen Komplexes 83 sind gegenüber denjenigen der Ausgangsverbindung 41b in erwarteter Weise tieffeldverschoben. Bei endständiger PMe_2 -Gruppe der Ausgangsverbindung hätte damit auch für die PMe_2 -Signale in den Komplexen 86 und 87 eine Tieffeldverschiebung erwartet werden können. Die Hochfeldverschiebung der Me_3P -Liganden findet eine Parallele in den Derivaten der Thioarsan-Komplexe 35a und b (vgl. Seite 62).

Die Zusammensetzung der neuen Verbindungen wurde durch EI-Massenspektren der Komplexe 82b und 87 für je ein Derivat des Thiophosphan-Komplexes 41b und des Phosphansulfid-Komplexes 42a abgesichert. Beide Massenspektren zeigen das Molekülion in guter Intensität (82b $m/e = 596$, bezogen auf ^{80}Se und

^{187}Re , $\underline{87}$ m/e = 708, bezogen auf ^{184}W) in den jeweils typischen Isotopenmustern. In 82b wird nach der Abspaltung eines CO-Liganden als nächstes diejenige des Selenatoms beobachtet. Weitere Fragmente zeigen die Abspaltung der verbleibenden zwei CO- und eines Me_3P -Liganden an. Im Spektrum von 87 konnten neben dem Molekülion alle durch CO- und Me_3P -Abspaltung entstehenden Fragmente in dem zu erwartenden Isotopenmuster gefunden werden.

Mit Ausnahme von 83b sind alle übrigen neuen Komplexe entweder farblos oder nur leicht gefärbt. Sie sind alle kurzzeitig, auch in Lösung, luftstabil. In unpolaren organischen Lösungsmitteln sind alle schwer bis sehr schwer löslich. Ihre Farben, Schmelzpunkte und Ausbeuten sind in Tabelle 22 zusammengefaßt.

Tabelle 22 Physikalische Charakterisierung der Komplexe
43b, 82b, 83b und 85-87

Komplex	Farbe	Schmp. [$^{\circ}\text{C}$]	Ausbeute [%]
<u>43b</u>	farblos	124 (Zers.)	74 ^{a)}
<u>82b</u>	farblos	135-136	74
<u>83b</u>	dunkelrot	106-108	67
<u>85</u>	gelb	76 (Zers.)	89
<u>86</u>	gelb	121-123	71
<u>87</u>	hellgelb	141	70

a) nicht analysenrein

E X P E R I M E N T E L L E R

T E I L



1. Allgemeines

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Reinst-Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt. Die eingesetzten Lösungsmittel wurden sorgfältig gereinigt und mit Stickstoff gesättigt. Der teilweise als Lösungsmittel eingesetzte Petrolether war immer aus dem Siedebereich 60-70°C. Chromatographische Trennungen erfolgten an Kieselgel, welches mehrere Stunden bei 180°C im Ölpumpenvakuum getrocknet worden war. Die Schmelzpunkte wurden unter Luftausschluß in geschlossenem Röhrchen bestimmt und sind unkorrigiert. Photochemische Reaktionen wurden unter Verwendung eines Quecksilber-Hochdruckbrenners vom Typ Hanau TQ 150-Z 3 durchgeführt.

Spektren

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-177-Spektrometer in NaCl-Zellen (Schichtdicke 0.125 mm) aufgenommen. Als Lösungsmittel diente üblicherweise Cyclohexan, die Angabe der Bandenlage erfolgt in cm^{-1} . Die $^1\text{H-NMR-Spektren}$ wurden mit einem Varian EM-360A-Gerät (60 MHz) oder einem Varian T-60A-Gerät mit PFT-Ausrüstung (60 MHz) aufgenommen (Lösungsmittel Benzol, int.-TMS als Standard). Die Werte der chemischen Verschiebung sind in ppm, die der Kopplungskonstanten (J oder N) in Hz angegeben. Die EI- und FD-Massenspektren wurden an den Universitäten Erlangen, Würzburg und Marburg aufgenommen.

Analysen

Die C-, H-, N-, Halogen- und teilweise auch die S-Analysen wurden im Analysenlabor des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg angefertigt. Die übrigen Schwefelanalysen wurden selbst durchgeführt. Hierzu wurde die Substanz nach W. Schöniger¹⁵⁰⁾ verbrannt und nach H. Wagner mit Bariumperchlorat durch Titration bestimmt¹⁵¹⁾.

Ausgangssubstanzen

Die eingestzten Metallcarbonyle $Mn_2(CO)_{10}$, $Re_2(CO)_{10}$, $Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$, $W(CO)_6$ und $Fe(CO)_5$ wurden käuflich erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt. $CpMn(CO)_3$ ¹⁵²⁾, $Fe_2(CO)_9$ ¹⁵³⁾, $Co_2(CO)_8$ ¹⁵³⁾, $Cp(CO)_3MH$ (M= Mo, W)¹⁵⁴⁾, $Cp(CO)_3WCl$ ¹⁵⁴⁾, $Cp(CO)_2FeCl$ ¹⁵⁵⁾, $Cp(CO)_2MnAsMe_2Cl$ ¹⁴³⁾, $(CO)_5MAsMe_2Cl$ (M= Mo, W)¹⁴⁴⁾, $Cp(CO)_3W-SH$ ⁴²⁾, sowie die Komplexe $M(CO)_5THF$ (M= Cr, Mo, W)¹⁰³⁾ und $CpMn(CO)_2THF$ ¹⁰³⁾ wurden nach bewährten Vorschriften dargestellt. Ebenfalls wie beschrieben erfolgte die Darstellung von $[(CO)_4M-S-SnMe_3]_2$ (M= Mn, Re)⁵⁹⁾, $[(CO)_4M-SH]_2$ (M= Mn, Re)⁷¹⁾ und $(Me_3P)_2(CO)_3M-SH$ (M= Mn, Re)⁴⁵⁾. Die Darstellung von $(Me_3P)_2(CO)_3Mn-S-SnMe_3$ ^{45,71)} wurde insofern abgeändert, als anstelle von Benzol Petrolether als Lösungsmittel verwendet und ein allzu großer Überschuß an Me_3P vermieden wurde. Die Bildung von $(Me_3P)_3(CO)_2Mn-S-SnMe_3$ konnte dadurch weitgehend verhindert und $(Me_3P)_2(CO)_3Mn-S-SnMe_3$ als Gemisch aus dem mer-trans- und dem fac-Isomeren kristallin erhalten werden. $(CO)_5ReCl$ wurde analog zu einer für $(CO)_5MnCl$ beschriebenen Darstellungsweise gewonnen¹⁵⁶⁾. $(CO)_5MnBr$ ¹⁵³⁾ ließ sich nach längeren Reaktionszeiten (ca. 8h) und mit einem höheren Überschuß an Br_2 (ca. 40%) in wesentlich besserer Ausbeute (97%) erhalten. Die Zweikernkomplexe mit Metall-Metall-Bindung wurden mir freundlicherweise aus dem Arbeitskreis zur Verfügung gestellt, und zwar 66¹³³⁾ und 67¹³⁴⁾ von Herrn Dr. H.J.Langenbach, 68¹³⁵⁾ von Herrn Dr. E.Keller. Ebenso C_7H_7Br ⁶⁶⁾ von Herrn Dr. T.Madach, Et_3NO ⁹⁸⁾ von Herrn Dr. M.Börner und von Herrn Dr. R.Müller $MeAsCl_2$ ¹⁵⁷⁾. Die kommerziell erhältlichen organischen Verbindungen tert.-Butylchlorid, Allylchlorid, Methylthiiran, Butindicarbonsäure dimethylester, Acetylchlorid, Brombenzol und Methyljodid wurden vor Umsetzungen mehrfach entgast. Durch Umkondensieren gereinigt wurden $(MeO)_3P$ und Et_3N . Me_3SnCl und Me_2SnCl_2 entstanden durch Komproportionierungsreaktionen aus Me_4Sn und $SnCl_4$ ^{158,159)}. Weiterhin nach Literaturvorschriften gewonnen

wurden $\text{Me}_3\text{P}^{160}$, $\text{Me}_2\text{PSCl}^{161}$, $\text{Me}_2\text{PCl}^{162}$ und $\text{Me}_2\text{AsCl}^{163}$). Die Organometall-Hydride $\text{Cp}(\text{Me}_3\text{P})(\text{CO})_2\text{MH}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)¹⁰⁸ waren nur mit ihren IR- und NMR-Spektren beschrieben und wurden aus diesem Grund zusätzlich durch C,H-Analysen charakterisiert:

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{MoO}_2\text{P}$	Ber.	C 40.83	H 5.14
(294.1)	Gef.	C 40.85	H 5.08

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{PW}$	Ber.	C 31.44	H 3.96
(382.05)	Gef.	C 31.44	H 3.92

2. Darstellung und Charakterisierung der erhaltenen Komplexe

Die durchgeführten Synthesen werden soweit möglich in allgemein gehaltenen Darstellungsvorschriften beschrieben, an die sich in tabellarischer Form die experimentellen Details wie Ansatzgröße, Lösungsmittel und Reaktionsdauer und -Temperatur anschließen. Die Varianten der Aufarbeitung sind in den entsprechenden Tabellen durch Großbuchstaben gekennzeichnet und separat erläutert. Die Charakterisierung der neu dargestellten Komplexe, d.h. Benennung, Eigenschaften und Analysenwerte, schließt sich jeweils in der folgenden Tabelle an. Von der Norm abweichende, nicht in Tabellen erfaßbare Darstellungsvorschriften sind gesondert aufgeführt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit und Vereinfachung werden die dargestellten Komplexe teilweise geringfügig abweichend von der im Hauptteil getroffenen Gliederung beschrieben.

2.1 Reaktionen der Mercapto- und Trimethylstannylthio-Komplexe des
Mangans und Rheniums

Versuche zur Darstellung von $(\text{CO})_8\text{Mn}_2\text{S}_2$ (3), Darstellung von Bis(μ -cyclo-
heptatrienylthio)-bis(tetracarbonylmangan) (4)

a) Durch eine Suspension von 0.82 g (2.05 mmol) 2a in 100 ml Methanol wurde 6 h ein schwacher Sauerstoffstrom geleitet. Die IR-Spektren zeigten bis zum Ende nur unumgesetztes 2a. Die aufgetretenen weißen Niederschläge ergaben keine IR-Banden im CO-Valenzschwingungsbereich.

b) 4 aus 1a

2.6 g (3.6 mmol) 1a wurden in 50 ml THF portionsweise mit 1.2 g (7.0 mmol) $\text{C}_7\text{H}_7\text{Br}$ (als Suspension in 20 ml THF) versetzt und anschließend 90 min bei Raumtemp. unter Lichtausschluß gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. wurde 12 h i.Hochvak. getrocknet, in 40 ml Toluol aufgenommen, filtriert, auf die Hälfte eingengt und mit 10 ml Petrolether versetzt. Nach langsamem Abkühlen auf -30°C kristallisierten 0.80 g (38%) hellgelbes 4 aus, das sich ab 116°C unter Verpuffung zersetzt.

$(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{MnO}_4\text{S})_2$
(290.2)₂

Ber. C 45.53 H 2.43 S 11.05

Gef. C 45.38 H 2.30 S 11.19

Molmasse 580 (FD-MS)

c) 4 aus 2a

0.36 g (0.90 mmol) 2a wurden in 100 ml Petrolether suspendiert und mit 0.20 g (2.0 mmol) Et_3N versetzt. Hierzu gab man 0.34 g (2.0 mmol) $\text{C}_7\text{H}_7\text{Br}$ in drei etwa gleichen Portionen innerhalb von 30 min zu. Nach weiteren 30 min Rühren bei Raumtemp. wurde der gebildete Niederschlag abfiltriert und das Filtrat i.Vak. eingengt. Die Lösung verfärbte sich hierbei von gelb nach grünschwärz. Nach langsamem Abkühlen auf -30°C kristallisierten 0.31 g (59%) 4 aus.

Versuch zur Darstellung eines manganhaltigen Heteroclusters

2.79 g (14.24 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$, 2.44 g (7.14 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und 2.85 g (7.12 mmol) 2a wurden in 150 ml Benzol suspendiert. Nach Aufpressen von 70 atm H_2 und weiteren 140 atm CO im Autoklaven wurde 4 h auf 160°C erhitzt. Nach langsamem Abkühlen und Rückführung auf Normaldruck wurde abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand aus 100 ml Petrolether umkristallisiert. Durch qualitative Analyse des pyrophoren grauen Rückstandes konnte Mangan, nicht jedoch Eisen oder Kobalt nachgewiesen werden. Aus dem Filtrat konnten 5.8 g (12.7 mmol, 89% d. Th.) 5 isoliert werden, das IR-spektroskopisch¹⁷⁾ und durch ein Derivat (vgl. Seite 61) charakterisiert wurde.

Tricarbonyl-trimethylstannylthiobis(trimethylphosphan)rhenium (9b) und

Bis[tricarbonylbis(trimethylphosphan)rhenium]sulfid (16)

12.00 g (12.14 mmol) 1b wurden in 100 ml Benzol mit 4.8 g (63.1 mmol) Me_3P versetzt und bis zum Abklingen der ersten heftigen Reaktion 1 h bei Raumtemp. und anschließend 16 d bei 40°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde vier mal mit je 50 ml Petrolether extrahiert, die Extrakte vereinigt und auf ca 20 ml eingeeengt. Nach langsamem Abkühlen auf -30°C fielen 11.8 g (79%) blaßgelbes 9b vom Schmp. 106-108°C aus.

$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{P}_2\text{ReSSn}$
(618.2)

Ber. C 23.31 H 4.40 S 5.19
Gef. C 23.90 H 4.49 S 5.26

Der in Petrolether nicht lösliche Rückstand der Extraktion wurde in 20 ml Toluol aufgenommen und filtriert. Nach Zugabe von 20 ml Petrolether fielen 2.0 g (19%) blaßgelbes 16 aus, das sich ab 141°C verfärbt und bei 176°C schmilzt.

$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{P}_4\text{Re}_2\text{S}$
(876.8)

Ber. C 24.66 H 4.14 S 3.66
Gef. C 24.79 H 4.17 S 3.66
Molmasse 878 (EI-MS, bezügl. ¹⁸⁷Re)

Dicarbonylmercaptotris(trimethylphosphan)mangan (13a)

2,06 g (6,35 mmol) 8a und 0,96 g (12,6 mmol) Me_3P wurden in 100 ml Petrolether 6 h bestrahlt. Anschließend wurde filtriert und langsam auf -30°C abgekühlt. Dabei fielen 1,86 g (79%) dunkelorange farbenes 13a vom Schmp. 104°C aus.

$\text{C}_{11}\text{H}_{28}\text{MnO}_2\text{P}_3\text{S}$

(372,3)

Ber. C 35,49 H 7,58 S 8,61

Gef. C 35,40 H 7,81 S 8,49

Umsetzung von 13a mit CO

Durch eine Lösung von 0,93 g (2,5 mmol) 13a in 100 ml Petrolether wurde bei 60°C 3 h ein schwacher CO-Strom geleitet. Nach Filtration und Einengen zur Trockene verblieben 0,78 g (96%) IR- und NMR-spektroskopisch reines mer-trans-8a ^{45,46}).

Dicarbonylmercapto(trimethoxyphosphan)bis(trimethylphosphan)mangan (15)

0,34 g (0,91 mmol) 13a wurden in 10 ml Benzol mit 1 ml einer 1 M-Lösung von $(\text{MeO})_3\text{P}$ in Benzol versetzt und 5 h bei 60°C gerührt. Nach Filtration wurde i. Vak. auf ca 3 ml eingengt und mit 5 ml Petrolether versetzt. Hierbei fielen 0,31 g (81%) orangefarbenes 17 vom Schmp. 57°C aus, das nach den IR- und NMR-Spektren als Gemisch verschiedener Stereoisomere vorliegt.

$\text{C}_{11}\text{H}_{28}\text{MnO}_5\text{P}_3\text{S}$

(420,3)

Ber. C 31,44 H 6,72 S 7,63

Gef. C 31,16 H 6,86 S 7,85

Dicarbonyl-trimethylstannylthiotris(trimethylphosphan)mangan (12a)

3,7 g (7,6 mmol) 9a und 1,52 g (20 mmol) Me_3P wurden in 100 ml Petrolether 7 h

bestrahlt. Nach Filtration wurde langsam auf -30°C abgekühlt. Dabei kristallisierten 3.5 g (86%) 12a in dunkelorangefarbenen Stäbchen vom Schmp. $118-120^{\circ}\text{C}$ aus.

$\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{MnO}_2\text{P}_3\text{SSn}$

(535.1)

Ber. C 31.43 H 6.79 S 5.99

Gef. C 31.70 H 6.93 S 5.84

Dicarbonyl-trimethylstannylthiotris(trimethylphosphan)rhenium (12b)

2.8 g (4.5 mmol) 9b und 0.8 g (10.5 mmol) Me_3P wurden in 260 ml Petrolether in einer Bestrahlungsumlaufapparatur 5 h bestrahlt. Anschließend wurde abfiltriert und i.Vak. auf ca 20 ml eingengt. Nach langsamem Abkühlen auf -30°C fielen 2.56 g (85%) schmutzig-weißes 12b vom Schmp. 94°C aus.

$\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{P}_3\text{ReSSn}$

(666.3)

Ber. C 25.24 H 5.45 S 4.81

Gef. C 25.81 H 5.65 S 4.92

Umsetzungen von 12a und b mit CO

Durch Lösungen von jeweils 2 mmol 12a bzw. b in 50 ml Benzol wurden bei 60°C 4 h (12b 6 h) CO durchgeleitet. Aus 12a wurde so quantitativ das Isomerengemisch 9a zurückerhalten. 12b reagierte unter diesen Bedingungen nicht.

Umsetzungen von 12a mit $(\text{MeO})_3\text{P}$

2.5 g (4.6 mmol) 12a wurden in 20 ml Benzol mit 0.62 g (5.0 mmol) $(\text{MeO})_3\text{P}$ versetzt und 4 h bei 50°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. wurde 15 h i.Hochvak. belassen. Zurück blieb ein hochviskoses orangefarbenes Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Chromatographie führte zu einem Gemisch spektroskopisch uneinheitlicher Mercapto-Verbindungen die ebenfalls nicht kristallin erhalten werden konnten.

Bis(μ -trimethylstannylthio)-bis(tricarbonyltrimethoxyphosphanrhenium) (19b)

0.61 g (0.6 mmol) 1b wurden in 50 ml Cyclohexan mit 3 mmol (6 ml einer 0,5 mmolaren Lösung) $(\text{MeO})_3\text{P}$ in C_6H_{12} versetzt und 4 h bei 45°C gerührt. Nach Einengen auf ca 5 ml fielen 0.48 g (67%) blaßgelbes 19b vom Schmp. 138°C .

$(\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_6\text{PReSSn})_2$
(590.2)₂

Ber. C 18.32 H 3.07 S 5.43
Gef. C 18.54 H 3.12 S 5.43

Bis(μ -mercapto)-bis(tricarbonyltrimethoxyphosphanmangan) (20a) und

Tricarbonylmercaptobis(trimethoxyphosphan)mangan (21)

0.74 g (1.85 mmol) 2a wurden in 60 ml C_6H_{12} suspendiert und mit 0.62 g (5 mmol) $(\text{MeO})_3\text{P}$ 90 min bei 50°C gerührt. Nach Filtration wurde i.Vak. auf etwa 10 ml eingeeengt. Hierbei fielen 0.39 g (36%) hellgelbes 20a vom Schmp. 64°C aus. Das Filtrat wurde mit weiterem $(\text{MeO})_3\text{P}$ umgesetzt, vgl. nachstehend.

$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{MnO}_6\text{PS})_2$
(296.1)₂

Ber. C 24.34 H 3.40 S 10.83
Gef. C 24.53 H 3.42 S 11.47

Das Filtrat aus der Darstellung von 20a wurde mit 50 ml C_6H_{12} versetzt und mit weiteren 0.62 g (5 mmol) $(\text{MeO})_3\text{P}$ 4 d bei 50°C gerührt. Nach Filtration und Einengen i.Vak. auf ca 10 ml fielen 0.72 g (46%) dunkelorange farbenes 21 vom Schmp. 58°C aus.

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{MnO}_6\text{P}_2\text{S}$
(420.2)

Ber. C 25.73 H 4.56 S 7.63
Gef. C 25.79 H 4.57 S 7.47
Molmasse 422 (osmometr. in Benzol)

Bis(μ -mercapto)-bis(tricarbonyltrimethoxyphosphanrhenium) (20b)

0.44 g (0.4 mmol) 19b wurden in 10 ml Ether mit 0.86 mmol HCl (0.6 ml einer 1.44 mmolaren Lösung) versetzt und 10 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und aller flüchtigen Bestandteile i.Vak. wurde in 10 ml Petrolether aufgeschlämmt, filtriert und mit wenig Petrolether nachgewaschen. Auf dem Filter verblieben 0.31 g (97%) gelbes 20b vom Schmp. 104°C.

(C₆H₁₀O₆P ReS)₂
(427.4)₂

Ber. C 16.86 H 2.36 S 7.50
Gef. C 17.14 H 2.37 S 7.67

Versuch zur Darstellung von 22, Bildung von (Chloro)tricarbonylbis-(trimethoxyphosphan)mangan (23)

1.00 g (1.38 mmol) 1a wurden in 50 ml Benzol mit 0.87 g (7.0 mmol) (MeO)₃P versetzt und 4 d bei 50°C gerührt. Hierbei entstanden erhebliche Mengen eines rötlichen, völlig unlöslichen Niederschlages. Nach Filtration wurde i.Vak. zur Trockene eingeeengt und aus 20 ml Toluol/Petrolether (1:1) umkristallisiert. Nach Abkühlen auf -78°C fielen 0.42 g eines gelben Pulvers vom Schmp. 48°C aus, das weder spektroskopisch noch analytisch eindeutig als 22 charakterisiert werden konnte.

Analyse Gef. C 24.04 H 4.14 S 7.47
für 22 Ber. C 24.72 H 4.67 S 5.50

Um 22 indirekt als Mercapto-Komplex 21 charakterisieren zu können, wurden 0.40 g obiger Substanz in 20 ml Ether mit 8 Tropfen etherischer HCl (1.44 mmol pro ml) versetzt und 4 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile i.Vak. wurde aus 20 ml Petrolether umkristallisiert. Erhalten werden konnten so 0.25 g (85% bez. auf 22) der Chlor-Verbindung 23 (gelbes Pulver vom Schmp. 78°C). Das NMR-Spektrum von 23 (in Benzol) zeigt ein

1:1:1-Pseudotriplett bei $\delta = 3.51$ ppm ($N = 10.8$ Hz). Im IR-Spektrum (in C_6H_{12}) beobachtet man Banden bei 2060s, 1972sst, 1952m und 1940m cm^{-1} .

$C_9H_{18}ClMnO_3P_2$
(422.6)

Ber. C 25.58 H 4.29 Cl 8.39
Gef. C 25.27 H 4.18 Cl 8.61

Umsetzung von 21 mit $(CO)_5MnBr$

0.71 g (1.69 mmol) 21 und 0.46 g (1.67 mmol) $(CO)_5MnBr$ wurden in 50 ml Cyclohexan 2 d bei Raumtemp. gerührt. Der hierbei aufgetretene Niederschlag erwies sich IR- und NMR-spektroskopisch als 2a^{34,46} (0.30 g, 0.75 mmol). Nach Abfiltrieren von 2a wurde auf etwa 5 ml eingeeengt und mit wenigen Tropfen Petrol-ether versetzt. Hierbei fielen 0.60 g (1.28 mmol) $[(MeO)_3P]_2(CO)_5MnBr$ ⁸⁶, die analytisch (s.u.) und spektroskopisch charakterisiert wurden. Das dann verbleibende Filtrat enthielt wenig $(MeO)_3P(CO)_4MnBr$ ⁸⁷, das IR- und NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde.

$C_9H_{18}BrMnO_3P_2$
(467.0)

Ber. C 23.15 H 3.88 Br 17.11
Gef. C 23.09 H 3.97 Br 17.38

2.2 Reaktionen der mononuclearen Mercapto-Komplexe

Oxidationsversuche an 8a

a) 0.63 g (1.94 mmol) 8a wurden in 50 ml Benzol mit 0.47 g (4.0 mmol) Et_3NO versetzt und langsam auf 70°C erhitzt. Spektroskopische Kontrolle zeigte auch nach 3 d noch keinerlei Umsatz an. In geringer Menge zersetzte sich 8a zu einem weißen, unlöslichen Niederschlag.

b) Durch Lösungen von etwa 1 mmol 8a in Benzol und Cyclohexan wurde bei Raumtemp. jeweils 6 h ein schwacher Strom von Sauerstoff geleitet. 8a blieb hierbei spektroskopisch unverändert und konnte nahezu quantitativ zurückgewonnen werden.

c) 0.85 g (2.6 mmol) 8a wurden in 40 ml Methanol gelöst. Bei Raumtemp. wurde 1 h ein schwacher Sauerstoffstrom durchgeleitet. Dabei färbte sich die Lösung nach etwa 20 min deutlich dunkler und hellte sich kurze Zeit später wieder auf. Nach Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. wurde in 20 ml Toluol aufgenommen, filtriert und mit wenig Petrolether versetzt. Nach langsamem Abkühlen auf -30°C fielen 0.2 g eines hellgelben Pulvers vom Schmp. 97°C aus, das spektroskopisch nicht einheitlich war und analytisch nicht eindeutig als 27 charakterisiert werden konnte.

Analyse	Gef. C 31.47	H 6.36	S 8.74
für <u>27</u>	Ber. C 33.45	H 5.61	S 9.92

d) Zur Umsetzung von 8a mit $\text{C}_7\text{H}_7\text{Br}$ vgl. Tab. 23.

Umsetzungen der Komplexe 8 mit Butindicarbonsäuredimethylester (31)

a) 0.80 g (2.5 mmol) 8a in 20 ml Benzol wurden mit 0.36 g (2.5 mmol) 31 versetzt und 10 min bei Raumtemp. gerührt. Die Farbe der Lösung vertiefte sich hierbei von hellorange bis fast schwarz. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile i.Vak. hinterblieb ein hochviskoses Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Nach Säulenchromatographie (Benzol/Aceton 9:1) und Umkristallisieren aus 20 ml Toluol/Petrolether (1:1) fielen 0.26 g eines schwarzen Pulvers, das sich ab 74°C zersetzt und bei 112°C schmilzt. Aufgrund der Spektren konnte nicht geklärt werden, ob es sich um 32a, 33a oder eine völlig andere Verbindung handelt.

Analyse	Gef.	C 38.14	H 5.53	S 6.94
für <u>32a</u>	Ber.	C 38.64	H 5.40	S 6.88
für <u>33a</u>	Ber.	C 38.37	H 5.75	S 7.32

b) 0.48 g (1.05 mmol) 8b und 0.15 g (1.06 mmol) 31 wurden 10 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Säulenchromatographie und Umkristallisieren aus 10 ml Toluol/Petrolether (1:1) konnten 0.20 g eines tiefdunkelvioletten Pulvers isoliert werden, das bei 121°C schmilzt.

Analyse	Gef.	C 30.28	H 4.26	S 6.30
für <u>32b</u>	Ber.	C 30.15	H 4.22	S 5.37
für <u>33b</u>	Ber.	C 29.52	H 4.42	S 5.63

Reaktionen der Mercapto-Komplexe 8a und b mit Element-Halogeniden

Die quantitativen Daten der Umsetzungen der Mercapto-Komplexe 8a und b mit Element-Halogeniden sind in Tab. 23 zusammengefaßt. Namen, Eigenschaften und Analysendaten der hierbei neu erhaltenen Verbindungen finden sich in der anschließenden Tab. 24. Die als Ausgangsverbindung genannten Mercapto-Komplexe wurden in der angegebenen Menge Benzol vorgelegt. Dann wurde Et₃N in Benzol in 10-15 prozentigem Überschuß und schließlich tropfenweise unter Rühren die Element-Halogenkomponente als verdünnte Lösung bekannten Gehalts (meist etwa 0.5 mmol/ml) zugegeben. Hierbei wurde so genau wie möglich mit stöchiometrischen Mengen gearbeitet, die Element-Halogenkomponente wurde eher in leichtem Unterschuß eingesetzt. Die Reaktionen wurden alle bei Raumtemp. durchgeführt. Nach den meist innerhalb weniger min ablaufenden Umsetzungen wurden die gebildeten Niederschläge abfiltriert und das Lösungsmittel sowie alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum abgezogen. Die weitere Aufarbeitung erfolgte durch Aufnehmen in Petrolether, Abfiltrieren und Einengen bis zur bei Raumtemp. beginnenden Kristallisation. Anschließend wurde auf -30°C abgekühlt und vom gebildeten Niederschlag kalt abfiltriert.

Tabelle 23 Umsetzung der Mercapto-Komplexe 8a und b mit Element-Halogeniden

Ausgangsverbindung ^{a)}		Element-Halogenid	Benzol	Produkt ^{a)}	Ausbeute	
g	mmol	mmol	ml		g	[%]
<u>8a</u>	0.46	1.42	Me ₃ C-Cl	1.40	10	keine Rk.
<u>8a</u>	0.46	1.42	CH ₂ =CH-CH ₂ Cl	1.39	10	keine Rk.
<u>8a</u>	0.46	1.42	C ₆ H ₅ Br	1.40	10	keine Rk.
<u>8a</u>	0.37	1.14	C ₇ H ₇ Br	0.99	10	28
<u>8a</u>	0.62	1.91	HgCl ₂	1.90	20	<u>34a</u>
<u>8a</u>	0.46	1.42	S ₂ Cl ₂	0.71	10	<u>34a</u>
<u>8a</u>	0.16	0.49	SCl ₂	0.24	10	<u>34a</u>
<u>8a</u>	0.81	2.50	Me ₂ SnCl ₂	1.25	20	<u>34a</u>
<u>8a</u>	2.04	6.29	Me ₃ SnCl	2.04	50	<u>9a</u>
<u>8a</u>	0.81	2.50	Me ₂ AsCl	2.50	20	<u>35a</u>
<u>8a</u>	0.61	1.88	CH ₃ CO-Cl	1.87	20	<u>36a</u>
<u>8b</u>	0.87	1.91	Me ₃ SnCl	1.89	50	<u>9b</u>
<u>8b</u>	0.37	0.81	Me ₂ AsCl	0.81	10	<u>35b</u>

a) Geometrie am Mn bzw. Re in allen Fällen mer-trans

Tabelle 24 Charakterisierung der Komplexe 9a und b, 35a und b und 36a

a)	Name	Farbe	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
					C	H	S
<u>9a</u>	Tricarbonyl(trimethylstannylthio)- bis(trimethylphosphan)mangan	hell- gelb	79	$C_{12}H_{27}MnO_3P_2SSn$ (487.0)	Ber. 29.60 Gef. 29.51	5.59 5.67	6.58 6.90
<u>9b</u>	Tricarbonyl(trimethylstannylthio)- bis(trimethylphosphan)rhenium	farb- los	74	$C_{12}H_{27}O_3P_2ReSSn$ (618.2)	Ber. 23.31 Gef. 23.42	4.40 4.53	5.19 5.30
<u>35a</u>	Tricarbonyl-dimethylarsanthiobis- (trimethylphosphan)mangan	orange	89	$C_{11}H_{24}AsMnO_3P_2S$ (428.2)	Ber. 30.86 Gef. 30.14	5.65 5.74	7.49 7.67
<u>35b</u>	Tricarbonyl-dimethylarsanthiobis- (trimethylphosphan)rhenium	farb- los	75-77	$C_{11}H_{24}AsO_3P_2ReS$ (559.4)	Ber. 23.62 Gef. 23.47	4.32 4.30	5.73 5.99
<u>36a</u>	Tricarbonyl-acetylthiobis- (trimethylphosphan)mangan	blaß- gelb	52-54	$C_{11}H_{21}MnO_4P_2S$ (366.2)	Molmasse 585 (osmomtr.) Ber. 36.08 Gef. 35.64	5.78 5.84	8.75 9.25

a) Geometrie am Mangan bzw. Rhenium in allen Fällen mer-trans

Bis[tricarbonylbis(trimethylphosphan)manganthio]quecksilber (37)

0.90 g (2.8 mmol) 8a wurden in 50 ml Benzol mit 0.30 g (1.4 mmol) HgO versetzt und 3 d bei Raumtemp. gerührt. Vom schwarzen Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat auf etwa 10 ml eingeeengt und mit wenigen Tropfen Petrolether versetzt. Hierbei fielen 0.58 g (49%) hellgelbes, feinkristallines 37 vom Schmp. 132-134°C aus.

$C_{18}H_{36}HgMn_2O_6P_4S_2$
(847.0)

Ber. C 25.53 H 4.28 S 7.57
Gef. C 25.45 H 4.43 S 7.42

Umsetzung von $Cr(CO)_5THF$ mit 9a

Zu 2.8 mmol photochemisch erzeugtem $Cr(CO)_5THF$ -Komplex in 80 ml THF wurden 1.23 g (2.72 mmol) 9a zugegeben und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels i.Vak. wurde überschüssiges $Cr(CO)_6$ i.Hochvak. absublimiert. Der hochviskose Rückstand konnte nicht kristallin erhalten werden.

Pentacarbonyl- μ -trimethylstannylthio-[tricarbonylbis(trimethylphosphan)-mangan]molybdän (39)

Zu 4.9 mmol photochemisch erzeugtem $Mo(CO)_5THF$ -Komplex in 200 ml THF wurden 1.97 g (4.05 mmol) mer-trans-9a zugegeben. Nach Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. wurde überschüssiges $Mo(CO)_6$ i.Hochvak. absublimiert und der Rückstand in 20 ml Toluol aufgenommen, filtriert und mit wenig Petrolether versetzt. Nach langsamem Abkühlen auf -30°C fielen 0.42 g (14%) 39 als dunkelviolette Nadeln vom Schmp. 79-81°C aus.

$C_{17}H_{27}MoMnO_8P_2SSn$
(723.0)

Ber. C 28.24 H 3.76 S 4.44
Gef. C 28.27 H 3.78 S 4.60

Pentacarbonyl- μ -trimethylstannylthio-[tricarbonylbis(trimethylphosphan)-
mangan]wolfram (40)

Wie 39 aus 1.1 mmol $W(CO)_5$, THF und 0.49 g (1.0 mmol) mer-trans-9a. Ausbeute 0.39 g (48%) 40 in Form von dunkelvioletten Nadeln vom Schmp. 84–86°C.

$C_{17}H_{27}MnO_8P_2SSnW$
(810.9)

Ber. C 25.18 H 3.36 S 3.95
Gef. C 24.90 H 3.30 S 3.97

2.3 Reaktionen der Trimethylstannylthiokomplexe 9a und b mit Element-
Halogeniden

Die quantitativen Daten der Umsetzungen der Komplexe 9a und b mit Element-Halogeniden sind in Tab. 25 zusammengefaßt. Namen, Eigenschaften und Analysendaten finden sich in der anschließenden Tab. 26. Die als Ausgangsverbindung genannten Stannylthio-Komplexe wurden hierbei in der angegebenen Menge Benzol vorgelegt. Die Element-Halogenkomponente wurde im gleichen Lösungsmittel als verdünnte Lösung bekannten Gehalts (meist etwa 0.5 mmol/ml) langsam zugetropft. Nach beendeter Reaktion (NMR-spektroskopische Kontrolle) wurde abfiltriert und alle flüchtigen Bestandteile i.Vak. abgezogen. Die weitere Aufarbeitung geschah in drei Varianten:

- A) Nach Aufnehmen in Toluol/Petrolether (2:1) wurde vom Ungelösten abfiltriert und das Filtrat langsam auf -30°C abgekühlt.
- B) Nach Aufnehmen in möglichst wenig Toluol wurde abfiltriert und das Produkt bei Raumtemperatur mit Petrolether im Überschuß ausgefällt.
- C) Bei Raumtemperatur gesättigte Lösungen in Petrolether wurden langsam auf -30°C abgekühlt und das Produkt in der Kälte abfiltriert.

Tabelle 25 Reaktionen der Trimethylstannylthiokomplexe 9a und b mit Element-Halogeniden

Ausgangsverbindung		Element-Halogenid		Benzol	Variante	Produkt	Ausbeute	
g	mmol		mmol	ml			g	[%]
<u>fac-9b</u>	0.32	0.52	HCl ^{a)}	10 ^{a)}	A	<u>fac-8b^{a)}</u>	0.14	60
<u>9a^{b)}</u>	6.88	14.13	Me ₂ AsCl	70	A	<u>fac-35a</u>	1.64	27 ^{c)}
<u>9b^{d)}</u>	0.49	0.79	Me ₂ AsCl	10	B	<u>35b^{d)}</u>	0.44	97
<u>fac-9b</u>	1.32	2.13	Me ₂ AsCl	20	A	<u>fac-35b</u>	0.99	83
<u>fac-9b</u>	0.70	1.13	CH ₃ COCl	10	A	<u>fac-36b</u>	0.45	79
<u>9a^{b)}</u>	1.15	2.36	Me ₂ PCl	30	C	<u>42a^{d)}</u>	0.21	23
<u>fac-9b</u>	1.14	1.84	Me ₂ PCl	20	A	<u>fac-41b^{e)}</u>		
<u>9a^{b)}</u>	1.47	3.02	Me ₂ PSCl	20	A	<u>43a^{d)}</u>	0.52	41
<u>fac-9b</u>	0.70	1.14	S ₂ Cl ₂	10	B	<u>fac-44</u>	0.21	38
<u>fac-9b</u>	1.02	1.65	Me ₂ SnCl ₂	15	B	<u>fac-45</u>	0.83	95
<u>fac-9b</u>	0.63	1.02	MeAsCl ₂	10	A	<u>fac-46</u>	0.52	88
<u>fac-9b</u>	0.16	0.26	<u>46</u>	10	A	<u>fac-47</u>	0.17	65

a) Reaktion in Ether, Charakterisierung des Produkts spektroskopisch^{45,46)}

b) Gemisch aus dem mer-trans- und dem fac-Isomeren

c) Nach viertägigem Erhitzen des Filtrates auf 50°C konnten 4.11 g (68 %) mer-trans-35a isoliert werden.

d) mer-trans-Isomeres e) nicht kristallin und analysenrein

Tabelle 26 Charakterisierung der Komplexe 35, 36 und 41-47

	Name	Farbe	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H S
<u>35a</u>	Tricarbonyl-dimethylarsanthiobis- (trimethylphosphan)mangan	orange	92 ^{a)} 87 ^{b)}	$C_{11}H_{24}AsMnO_3P_2S$ (428.2)	Ber. 30.86 5.65 7.49 Gef. ^{a)} 30.14 5.74 7.67 Gef. ^{b)} 30.66 5.69 7.82 Molmasse ^{b)} 428 (EI-MS)
<u>35b</u>	Tricarbonyl-dimethylarsanthiobis- (trimethylphosphan)rhenium	farb- los	93 ^{b)}	$C_{11}H_{24}AsO_3P_2ReS$ (559.4)	Ber. 23.62 4.32 5.73 Gef. ^{b)} 23.82 4.51 5.96 Molmasse ^{b)} 585 (osmometr.)
<u>36b</u>	Tricarbonyl-acetylthiobis(tri- methylphosphan)rhenium	blaß- gelb	121 ^{b)}	$C_{11}H_{24}O_4P_2ReS$ (497.5)	Ber. 26.56 4.25 6.44 Gef. ^{b)} 26.82 4.44 6.43
<u>41b</u>	Tricarbonyl-dimethylphosphanthio- bis(trimethylphosphan)rhenium	farb- los	Öl	$C_{11}H_{24}O_3P_3ReS$ (515.5)	
<u>42a</u>	Tricarbonyl-dimethylphosphansul- fido-bis(trimethylphosphan)mangan	blaß- gelb	157	$C_{11}H_{24}MnO_3P_3S$ (384.2)	Ber. 34.39 6.30 8.34 Gef. 34.00 6.12 8.21
<u>43a</u>	Tricarbonyl-thiodimethylphosphan- sulfido-bis(trimethylphosphan)- mangan	gelb	114	$C_{11}H_{24}MnO_3P_3S_2$ (416.2)	Ber. 31.74 5.81 15.40 Gef. 31.84 6.00 15.56

Tabelle 26 (Fortsetzung)

	Name	Farbe	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analys C H S
44	Bis[tricarbonylbis(trimethylphosphon)rhenium]tetrasulfid	grau	148 (Zers.)	$C_{18}H_{36}O_6P_4Re_2S_4$ (973.0)	Ber. 22.22 3.73 13.18 Gef. 21.45 3.83 13.69
45	Tricarbonyl- μ -thiodimethylstannylsulfidobis(trimethylphosphan)-[tricarbonylbis(trimethylphosphan)-rhenium]	farblos	141 -144	$C_{28}H_{42}O_6P_4Re_2S_2Sn$ (1057.7)	Ber. 22.71 4.00 6.06 Gef. 23.24 4.15 6.12
46	Tricarbonyl-methylchlorarsanthio-bis(trimethylphosphan)rhenium	bläßgelb	98	$C_{18}H_{24}AsClO_3P_2ReS$ (579.9)	Ber. 20.71 3.65 5.53 Gef. 21.21 3.90 6.15
47	Tricarbonyl- μ -thiomethylarsansulfido-bis(trimethylphosphan)-[tricarbonylbis(trimethylphosphan)-rhenium]	grau	147	$C_{13}H_{39}AsO_6P_4Re_2S_2$ (998.9)	Ber. 22.85 3.94 6.42 Gef. 23.56 4.12 6.74

a) mer-trans-Isomer

b) fac-Isomer

2.4 Darstellung und Reaktionen der Mercapto-Komplexe 25, 54 und 55

Tricarbonylcyclopentadienyl-trimethylstannylthiowolfram (49)

Unter Lichtausschluß wurden 0.51 g (1.4 mmol) 25 in 50 ml Petrolether mit 0.24 g (2.4 mmol) Et_3N und anschließend mit 0.27 g (1.36 mmol) Me_3SnCl in 5 ml Petrolether versetzt. Nach 30 min Rühren bei Raumtemp. wurde der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat auf etwa 10 ml eingengt. Bei langsamem Abkühlen auf -30°C fielen 0.05 g (6%) 49 als rotbraune, nadelförmige Kristalle vom Schmp. 96°C aus.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{SSnW}$
(528.8)

Ber. C 24.98 H 2.67 S 6.06
Gef. C 24.78 H 2.65 S 6.03

Umsetzung von 25 mit Me_2AsCl

Unter Lichtausschluß wurden 0.47 g (1.3 mmol) 25 in 20 ml Petrolether mit 0.24 g (2.4 mmol) Et_3N und anschließend mit 0.18 g (1.3 mmol) Me_2AsCl in 2 ml Benzol versetzt und 10 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Abfiltrieren wurde auf etwa 5 ml eingengt. Hierbei fielen 80 mg (13%) 50 als gelbe Blättchen aus. 50 färbte sich am Licht rasch schwarz und konnte nur spektroskopisch charakterisiert werden.

Dicarbonylcyclopentadienylmercaptotrimethylphosphanwolfram (54)

1.8 g (4.7 mmol) 53 wurden in 40 ml Benzol/THF (1:1) mit 0.94 g (12.7 mmol) Methylthiiran versetzt und 16 h bei 40°C gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile i.Vak. wurde in 20 ml Toluol aufgenommen, filtriert und mit 10 ml Petrolether versetzt. Beim Abkühlen auf -30°C

fielen 1.86 g (96%) hellbraunes 54 vom Schmp. 78°C aus.

$C_{10}H_{15}O_2PSW$
(414.1)

Ber.	C 29.00	H 3.65	S 7.74
Gef.	C 29.25	H 3.70	S 7.95

Dicarbonylcyclopentadienylmercaptopotrimethylphosphanmolybdän (55)

2.65 g (9.0 mmol) $Cp(CO)_2(Me_3P)MoH$ und 1.88 g (25.4 mmol) Methylthiiran wurden in 40 ml Benzol/THF (1:1) 3 h auf 60°C erhitzt. Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile wurden i.Vak. entfernt, der Rückstand in 30 ml Toluol/Petrolether (1:2) aufgenommen und filtriert. Anschließend wurde mit weiteren 20 ml Petrolether versetzt und rasch auf -78°C abgekühlt. Durch Abfiltrieren in der Kälte wurden 0.46 g (16%) braunes 55 vom Schmp. 86°C erhalten.

$C_{10}H_{15}MoO_2PS$
(326.2)

Ber.	C 36.82	H 4.63	S 9.83
Gef.	C 36.49	H 5.13	S 9.79

Dicarbonylcyclopentadienyl-dimethylarsansulfidotrimethylphosphanwolfram (56)

0.93 g (2.3 mmol) 54 wurden in 50 ml Petrolether mit 0.24 g (2.4 mmol) Et_3N und anschließend mit 0.31 g (2.2 mmol) Me_2AsCl in 5 ml Benzol versetzt. Nach 5 min wurde der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat i.Vak. auf etwa 5 ml eingeeengt. Hierbei fielen 0.92 g (80%) orange-farbenes 56 vom Schmp. 91°C aus.

$C_{12}H_{20}AsO_2PSW$
(518.1)

Ber.	C 27.82	H 3.89	S 6.16
Gef.	C 28.13	H 3.85	S 6.36

2.5 Reaktionen der dreifach-phosphansubstituierten Komplexe 12a und b
mit Element-Halogeniden

Umsetzung von 12 mit etherischer HCl-Lösung, Darstellung von (Chloro)-
dicarbonyltris(trimethylphosphan)mangan (58)

a) Eine Lösung von 1.74 g (3.25 mmol) 12a in 20 ml Ether wurde auf -40° abgekühlt und tropfenweise mit 3.25 mmol HCl in 2.3 ml Ether versetzt. Ein anfangs gebildeter gelbschwarzer Niederschlag löste sich nach wenig min wieder auf. Nach 10 min wurden das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile i.Vak. entfernt und anschließend 24 h i.Hochvak. getrocknet. Nach Umkristallisieren aus 15 ml Toluol/Petrolether (1:2) fielen 0.92 g (76%) orangefarbenes 58 vom Schmp. 87°C aus. Das NMR-Spektrum von 58 in Benzol zeigt im Me_3P -Bereich ein 1:1:1-Pseudotriplett bei $\delta = 1.28$ ppm ($N = 7.2$ Hz) und ein Dublett bei 1.09 ppm ($J = 6.6$ Hz). Im IR-Spektrum in Cyclohexan werden zwei Banden bei 1838 cm^{-1} und 1857 cm^{-1} beobachtet.

$\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{ClMnO}_2\text{P}_3$
(374.9)

Ber. C 35.27 H 7.26 Cl 9.46
Gef. C 35.44 H 7.55 Cl 9.55

b) Eine Lösung von 0.98 g (1.5 mmol) 12b in 10 ml Ether wurde bei Raumtemp. tropfenweise mit 1.5 mmol HCl in 1.5 ml Ether versetzt und 10 min gerührt. Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile wurden i.Vak. entfernt und das Produkt aus 15 ml Petrolether umkristallisiert. Erhalten wurden 0.68 g (92%) 13b, das spektroskopisch⁷¹⁾ charakterisiert wurde.

Umsetzung von 12a mit Me_2AsCl

1.12 g (2.3 mmol) 12a wurden in 50 ml Benzol tropfenweise mit 0.32 g (2.3 mmol) Me_2AsCl in 4.6 ml Benzol versetzt und 10 min bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile i.Vak. entfernt, der Rückstand in 15 ml Toluol aufgenommen, filtriert und das Filtrat mit 10 ml Petrolether versetzt. Nach langsamem Abkühlen auf -30°C fielen 0.69 g (80%) 58, das spektroskopisch (s.o.) charakterisiert wurde.

Dicarbonyl-dimethylarsanthiotris(trimethylphosphan)rhenium (59)

0.60 g (0.9 mmol) 12b wurden in 20 ml Benzol mit 0.13 g (0.9 mmol) Me_2AsCl versetzt und 10 min bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile wurden i.Vak. entfernt, der Rückstand in 15 ml Toluol aufgenommen und filtriert. Nach Zugabe von 20 ml Petrolether fielen 0.36 g (66%) weißes 59 vom Schmp. 98°C aus.

$\text{C}_{13}\text{H}_{33}\text{AsO}_2\text{P}_3\text{ReS}$
(607.5)

Ber. C 25.70 H 5.48 S 5.28
Gef. C 25.81 H 5.73 S 5.59

Pentacarbonyl- μ -mercapto-[dicarbonyltris(trimethylphosphan)rhenium]-
wolfram (60)

Zu einer photochemisch erzeugten Lösung von 1.5 mmol $\text{W}(\text{CO})_6$ THF in 30 ml THF wurden 0.68 g (1.35 mmol) 13b zugegeben und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile i.Vak. wurde überschüssiges $\text{W}(\text{CO})_6$ i.Hochvak. absublimiert. Anschließend wurde in 10 ml Toluol aufgenommen, filtriert und mit 20 ml Petrolether versetzt. Hier-

bei fielen 0.31 g (28%) gelbes 60 vom Schmp. 126°C aus.

$C_{16}H_{28}O_7P_3ReSW$

(827.4)

Ber. C 23.23 H 3.41 S 3.88

Gef. C 23.36 H 3.42 S 4.30

2.6 Reaktionen der Thioarsan-Komplexe 35a und b

Die quantitativen Daten der Umsetzungen dieser Komplexe mit Schwefel und Selen sind in Tabelle 27 zusammengefaßt. Tabelle 29 faßt die Umsetzungen von 35a und b mit den Zweikernkomplexen 66, 67 und 68 zusammen. Tabelle 31 gibt die Darstellung des Thioarsansulfid-verbrückten Zweikernkomplexes 65 und die der Thioarsan-verbrückten Zweikernkomplexe 73-76 wieder. Namen, Eigenschaften und Analysendaten der hierbei neu dargestellten Verbindungen finden sich in den jeweils anschließenden Tabellen 28, 30 und 32. Die experimentellen Details zu den Tabellen 27, 29 und 31 werden bei jeder Tabelle gesondert erläutert.

Zu Tabelle 27

Die Umsetzungen der Komplexe 35a und b mit Schwefel bzw. Selen erfolgten bei Raumtemp. in Benzol in heterogener Reaktion und wurden NMR-spektroskopisch verfolgt. Sie verliefen in allen Fällen unter Erhalt der Konfiguration am Zentralatom. Nach der in Tab. 27 als Reaktionszeit angegebenen Zeit wurde die Hauptmenge an überschüssigem Schwefel (überschüssiges Selen quantitativ) abfiltriert. Zur weiteren Aufarbeitung wurden die Komplexe 63a und b mehrfach aus THF/Petrolether (2:1) umkristallisiert. 64b fiel nach Einengen des Filtrates auf 5 ml und Versetzen mit 20 ml Petrolether direkt analysenrein an.

Tabelle 27 Darstellung der Komplexe 63 und 64

Komplex	Ausgangsverbindung		Reagens		Benzol ml	Reaktions- zeit [h]	Ausbeute			
	g	mmol	g	mmol			g	[%]		
mer-trans- <u>63a</u> fac- <u>63a</u>	<u>35a</u>	0.86	2.01	S	0.15	4.68	20	0.3	0.42	45
	<u>35a</u>	0.43	1.00	S	0.06	1.87	10	1.0	0.33	72
mer-trans- <u>63b</u> fac- <u>63b</u>	<u>35b</u>	0.45	0.80	S	0.07	2.18	15	96.0	0.15	32
	<u>35b</u>	0.46	0.82	S	0.08	2.49	20	1.5	0.39	80
fac- <u>64b</u>	<u>35b</u>	0.48	0.86	Se	0.15	1.90	50	3.0	0.54	98

Tabelle 28 Charakterisierung der Komplexe 63 und 64

	Name	Farbe	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
					C	H	S
<u>63a</u>	Tricarbonyl-thiodimethylarsansulfidobis(trimethylphosphan)mangan	orange	109	$C_{11}H_{24}AsMnO_3P_2S_2$ (460,3)	28,70	5,26	13,93
				Ber.			
				Gef. a)	28,45	5,15	13,63
			97	Gef. b)	27,77	5,05	14,02
<u>63b</u>	Tricarbonyl-thiodimethylarsansulfidobis(trimethylphosphan)rhenium	hellgelb	122	$C_{11}H_{24}AsO_3P_2ReS_2$ (591,5)	22,34	4,09	10,84
			140	Gef. a)	21,57	4,07	11,31
				Gef. b)	22,34	4,25	11,45
<u>64b</u>	Tricarbonyl-thiodimethylarsansele- nidobis(trimethylphosphan)rhenium	rötlich	122	$C_{11}H_{24}AsO_3P_2ReSe$ (638,4)	20,70	3,79	5,02
				Gef.	20,53	3,51	5,09
				Molmasse 640 (EI-MS)			

a) mer-trans-Isomer b) fac-Isomer

Tabelle 29 Darstellung der Komplexe 69, 70 und 71

Komplex ^{a)}	Organometall-Thioarsan a)		Zweikernkomplex		Petrolether ml	Reaktionszeit	Ausbeute mg [%]
	mg	mmol	mg	mmol			
mer-trans- <u>69a</u>	<u>35a</u>	300	<u>66</u>	0.72	20	einige s	590 100
fac- <u>69a</u>	<u>35a</u>	320	<u>66</u>	0.79	20	einige s	630 99
mer-trans- <u>69b</u>	<u>35b</u>	140	<u>66</u>	0.26	15	6 h	240 96
fac- <u>69b</u>	<u>35b</u>	120	<u>66</u>	0.25	10	einige s	200 98
mer-trans- <u>70a</u>	<u>35a</u>	60	<u>67</u>	0.15	6	einige s	120 99
mer-trans- <u>70b</u>	<u>35b</u>	30	<u>67</u>	0.07	5	4.5 h	56 93
fac- <u>70b</u>	<u>35b</u>	45	<u>67</u>	0.08	5	einige s	70 99
mer-trans- <u>71a</u>	<u>35a</u>	430	<u>68</u>	1.00	30	9 h	200 25

a) Die Angaben mer-trans- bzw. fac-Isomer beziehen sich in allen Fällen auf die Geometrie am Mangan- bzw. am Rheniumatom; eine Isomerisierung der eingesetzten Organometall-Thioarsankomplexe im Verlauf der Reaktion wurde nicht beobachtet.

Zu Tabelle 29

Der jeweilige Zweikernkomplex wurde als gesättigte, filtrierte Lösung in der Hälfte der angegebenen Menge an Petrolether vorgelegt und bei Raumtemp. mit dem jeweiligen Thioarsan-Komplex im gleichen Lösungsmittel versetzt. Nach der als Reaktionszeit angegebenen Zeit wurde abfiltriert, der Niederschlag mit wenig Petrolether gewaschen und i.Vak. getrocknet.

Tabelle 30 Charakterisierung der Komplexe 69, 70 und 71

	Name	Farbe	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)		C	H	S	Analyse
69a	Tricarbonyl- μ -(dimethylthioarsenido)-[tetracarbonyl- μ -(dimethylarsenido)]-(tricarbonylcobalt)-eisen]bis(trimethylphosphan)mangan	dunkelrot	95 ^{a)} 105 ^{b)}	$C_{20}H_{30}As_2CoFeMnO_{10}P_2S$ (844.0)	Ber. Gef. ^{a)} Gef. ^{b)}	28.46 28.20 28.42	3.58 3.47 3.43	3.80 3.66 3.88	
69b	Tricarbonyl- μ -(dimethylthioarsenido)-[tetracarbonyl- μ -(dimethylarsenido)]-(tricarbonylcobalt)-eisen]bis(trimethylphosphan)rhenium	rotbraun	110 ^{a)} 107 ^{b)}	$C_{20}H_{30}As_2CoFeO_{10}P_2ReS$ (975.3)	Ber. Gef. ^{a)} Gef. ^{b)}	24.63 24.79 24.49	3.10 3.01 3.16	3.29 3.62 3.57	
70a	Tricarbonyl- μ -(dimethylthioarsenido)-[dicarbonylnitrosyl- μ -(dimethylarsenido)]-(tetracarbonyleisen)-eisen]bis(trimethylphosphan)mangan	dunkelbraun	96 ^{a)}	$C_{19}H_{30}As_2Fe_2MnNO_{10}P_2S$ (842.9)	Ber. Gef. ^{a)}	27.07 26.97	3.59 3.87	3.80 4.00	

Tabelle 30 (Fortsetzung)

	Name	Farbe	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)		Analyse		
						C	H	S
<u>70b</u>	Tricarbonyl- μ -(dimethyl-	rot-	92 ^{a)}	$C_{19}H_{30}As_2Fe_2NO_{10}P_2ReS$ (974,2)	Ber.	23,42	3,10	1,44 ^{c)}
	thioarsenido-[dicarbonyl-	braun ^{a)}	(Zers.)		Gef. ^{a)}	23,40	3,04	1,18 ^{c)}
	nitrosyl- μ -(dimethylarse-	hell-	104-		Gef. ^{b)}	22,88	3,15	1,62 ^{c)}
	nido)-(tetracarbonyleisen)	braun ^{b)}	106 ^{b)}					
	eisen]bis(trimethylphos-							
	phan)rhenium							
<u>71a</u>	Tricarbonyl- μ -(dimethyl-	orange ^{b)}	93 ^{b)}	$C_{28}H_{30}AsCoFeMnO_{10}P_3S$ (800,1)	Ber.	26,60	2,82	7,47
	thioarsenido-[tetracarbo-				Gef. ^{b)}	27,02	2,84	6,71
	nyl- μ -(dimethylphosphido)-							
	(tricarbonylcobalt)eisen]-							
	bis(trimethylphosphan)man-							
	gan							

a) mer-trans-Isomeres

b) fac-Isomeres

c) Berechnete und gefundene Werte für Stickstoff

Tricarbonyl- μ -dimethylthioarsenido(tetracarbonyleisen)bis(trimethylphosphan)mangan (72a)

0.38 g (0.9 mmol) fac-35a wurden in 20 ml Benzol mit 0.40 g (1.1 mmol) Dieisenenneacarbonyl versetzt und 5 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abfiltrieren von überschüssigem $\text{Fe}_2(\text{CO})$, wurde das Filtrat i.Vak. auf etwa 5 ml eingengt und mit 10 ml Petrolether versetzt. Hierbei fielen 0.38 g (80%) dunkelbraunes fac-72a vom Schmp. 78°C aus.

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{AsFeMnO}_7\text{P}_2\text{S}$

(552.1)

Ber. C 30.23 H 4.06 S 5.38

Gef. C 30.14 H 4.00 S 5.14

Tricarbonyl- μ -dimethylthioarsenido(tetracarbonyleisen)bis(trimethylphosphan)rhenium (72b)

0.41 g (0.7 mmol) fac-35b wurden in 20 ml Benzol mit 0.7 g (1.9 mmol) Dieisenenneacarbonyl versetzt und 4 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abfiltrieren von überschüssigem $\text{Fe}_2(\text{CO})$, wurde das Filtrat i.Vak. auf etwa 5 ml eingengt und mit 15 ml Petrolether versetzt. Hierbei fielen 0.51 g (96%) rotbraunes fac-72b aus, das sich ab 98°C zersetzt und bei 108°C schmilzt.

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{AsFeO}_7\text{P}_2\text{ReS}$

(727.3)

Ber. C 24.77 H 3.33 S 4.41

Gef. C 24.68 H 3.18 S 4.54

Molmasse 728 (EI-MS)

Zu Tabelle 31

Zur Darstellung der Komplexe 65 und 73-76 durch Umsetzung von 63a und 35a und b mit den Metallcarbonyl-THF-Komplexen wurden die als Ausgangsverbindung genannten Komplexe in fester Form vorgelegt und der als Reagens bezeichnete Metallcarbonyl-THF-Komplex in der angegebenen Menge an THF in leichtem Überschuß zugegeben. Anschließend wurde 10-15 min bei Raumtemp. gerührt, das Lösungsmittel i.Vak. bei etwa 40°C entfernt und überschüssiges Metallcarbonyl i.Hochvak. absublimiert. Die weitere Aufarbeitung geschah in zwei Varianten:

A) Der Rückstand wurde in möglichst wenig Toluol aufgenommen, filtriert, mit wenigen Tropfen Petrolether versetzt und langsam auf -30°C abgekühlt, wobei die Zweikernkomplexe kristallisierten.

B) Der Rückstand wurde in wenig Toluol aufgenommen, abfiltriert und das Produkt bei Raumtemp. mit Petrolether im Überschuß ausgefällt.

Bei den Umsetzungen der Trimethylstannylthio-Komplexe 9a und b bzw. des Mercapto-Komplexes mer-trans-8a mit den Metallcarbonyl-Dimethylchlorarsan-Komplexen 77-79 wurden die als Ausgangsverbindung genannten Komplexe in der Hälfte der angegebenen Menge an Benzol vorgelegt und der als Reagens genannte Dimethylchlorarsan-Komplex im gleichen Lösungsmittel tropfenweise zugegeben. Die Umsetzung von 8a mit 79 geschah in Gegenwart von 0.10 g (1.0 mmol) Et₃N. Nach beendeter Reaktion (NMR-spektroskopische Kontrolle, jeweils ca 10-15 min) wurde das Benzol i.Vak. entfernt und der Rückstand nach Variante A oder B (s.o.) aufgearbeitet.

Mit Ausnahme von 76a (dieser Komplex konnte sowohl als mer-trans- als auch als fac-Isomeres isoliert werden) fielen alle übrigen Verbindungen als fac-Isomere an, vgl. hierzu S. 59/60.

Tabelle 31 Darstellung der Komplexe 65 und 73-76

Komplex	Ausgangsverbindung		Reagens		Lösungsmittel		Variante	Ausbeute			
	g	mmol	g	mmol	ml	g		[%]			
<u>65</u>	<u>63a</u>	0.12	0.28	W(CO) ₆ , THF	0.30	10	THF	A	0.11	50	
<u>73a</u>	<u>35a</u>	0.50	1.17	CpMn(CO) ₂ THF	1.30	40	THF	A	0.49	69	
<u>73a</u>	<u>9a</u>	0.39	0.80	CpMn(CO) ₂ AsMe ₂ Cl	0.25	10	Benzol	A	0.41	85	
<u>73b</u>	<u>9b</u>	0.40	0.65	CpMn(CO) ₂ AsMe ₂ Cl	0.20	10	Benzol	A	0.27	57	
<u>74a</u>	<u>35a</u>	0.30	0.70	Cr(CO) ₆ , THF	0.75	20	THF	A	0.39	90	
<u>74b</u>	<u>35b</u>	0.40	0.72	Cr(CO) ₆ , THF	0.75	20	THF	B	0.45	84	
<u>75a</u>	<u>35a</u>	0.24	0.56	Mo(CO) ₆ , THF	0.60	50	THF	B	0.32	86	
<u>75a</u>	<u>9a</u>	0.98	2.01	Mo(CO) ₆ AsMe ₂ Cl	0.66	1.75	20	Benzol	B	0.81	70
<u>75b</u>	<u>9b</u>	0.62	1.00	Mo(CO) ₆ AsMe ₂ Cl	0.38	1.00	20	Benzol	B	0.49	62
<u>76a</u>	<u>35a</u>	0.63	1.47	W(CO) ₆ , THF	1.50	40	THF	A	0.76	69	
<u>76a</u>	<u>8a</u>	0.28	0.86	W(CO) ₆ AsMe ₂ Cl	0.38	0.84	10	Benzol	B	0.60	95
<u>76a</u>	<u>9a</u>	0.32	0.66	W(CO) ₆ AsMe ₂ Cl	0.31	0.67	10	Benzol	B	0.40	81
<u>76b</u>	<u>35b</u>	0.43	0.77	W(CO) ₆ , THF	0.80	20	THF	B	0.56	82	

Tabelle 32 Charakterisierung der Komplexe 65 und 73-76

Komplex	Name	Farbe	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
					C	H	S
65	Pentacarbonyl-μ-dimethylthioarsensulfido-[tricarbornylbis(trimethylphosphan)mangan]-wolfram	hellgelb	102	$C_{16}H_{24}AsMnO_8P_2S_2W$ (784.2)	Ber. 24.51 Gef. 24.39	3.08 3.05	8.18 8.11
73a	Dicarbonylcyclopentadienyl-μ-dimethylthioarsenido-[tricarbornylbis(trimethylphosphan)-mangan]	orange	80 (Zers.)	$C_{18}H_{20}AsMn_2O_5P_2S$ (604.2)	Ber. 35.78 Gef. 36.08	4.84 4.81	5.31 5.18
73b	Dicarbonylcyclopentadienyl-μ-dimethylthioarsenido-[tricarbornylbis(trimethylphosphan)-mangan]iridium	gelb	115 (Zers.)	$C_{18}H_{20}AsMnO_5P_2ReS$ (735.5)	Ber. 29.39 Gef. 29.54	3.97 4.18	4.36 4.71
74a	Pentacarbonyl-μ-dimethylthioarsenido-[tricarbornylbis(trimethylphosphan)mangan]chrom	orange	96	$C_{16}H_{24}AsCrMnO_8P_2S$ (620.2)	Ber. 30.98 Gef. 30.82	3.90 3.97	5.17 5.36

Tabelle 32 (Fortsetzung)

Komplex	Name	Farbe	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H S
<u>74b</u>	Pentacarbonyl- μ -dimethylthio- arsenido-[tricarboxylbis(tri- methylphosphan)rhenium]chrom	gelb	112 (Zers.)	$C_{16}H_{24}AsCrO_9P_2ReS$ (751.5)	Ber. 25.57 3.22 4.27 Gef. 25.45 3.37 4.43
<u>75a</u>	Pentacarbonyl- μ -dimethylthio- arsenido-[tricarboxylbis(tri- methylphosphan)mangan]molybdän	orange	83- 85	$C_{16}H_{24}AsMoMnO_9P_2S$ (664.2)	Ber. 28.93 3.64 4.83 Gef. 28.84 3.72 5.11
<u>75b</u>	Pentacarbonyl- μ -dimethylthio- arsenido-[tricarboxylbis(tri- methylphosphan)rhenium]molyb- dän	blauß- gelb	108- 110	$C_{16}H_{24}AsMoO_9P_2ReS$ (795.4)	Ber. 24.16 3.04 4.03 Gef. 24.53 3.07 4.16
<u>76a</u>	Pentacarbonyl- μ -dimethylthio- arsenido-[tricarboxylbis(tri- methylphosphan)mangan]wolfram	orange	107 ^{a)} (Zers.) 109 ^{b)}	$C_{16}H_{24}AsMnO_9P_2SW$ (752.1)	Ber. 25.55 3.22 4.26 Gef. ^{a)} 25.56 3.19 4.48 Gef. ^{b)} 25.55 3.27 4.34
<u>76b</u>	Pentacarbonyl- μ -dimethylthio- arsenido-[tricarboxylbis(tri- methylphosphan)rhenium]wolfram	hell- gelb	114	$C_{16}H_{24}AsO_9P_2ReSW$ (883.3)	Ber. 21.76 2.74 3.63 Gef. 21.48 2.60 3.79

a) mer-trans-Isomeres b) fac-Isomeres Alle übrigen Komplexe wurden nur als fac-Isomere isoliert.

Tricarbonyl- μ -(dimethylthioarsenido)-[cyclo-dicarbonyl- μ_3 -sulfido-
(tricarbonylcobalt)(tricarbonylisen)cobalt-(Co-Co, 2Co-Fe)]bis-
(trimethylphosphan)mangan (80)

1.5 g (3.3 mmol) 5 in 50 ml Petrolether wurden mit 1.4 g (3.3 mmol) 35a in 20 ml Toluol versetzt und 14 h bei Raumtemp. stehengelassen. Hierbei ergab sich ein hochviskoser Niederschlag, der nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Benzol/Petrolether (1:1) wurden neben sehr geringen Mengen eines nicht charakterisierten Vorlaufes eine einheitliche Fraktion erhalten. Diese wurde aus 75 ml Petrolether/Toluol (2:1) umkristallisiert. Hierbei fielen 1.3 g (46%) schwarzes 80 vom Schmp. 97°C aus.

$C_{19}H_{24}AsCo_2FeMnO_{11}P_2S_2$
 (858.0)

Ber. C 26.60 H 2.82 S 7.47
 Gef. C 27.02 H 2.84 S 6.71

2.7 Reaktionen der Thiophosphan- und Phosphansulfid-Komplexe 41b und 42a

Die quantitativen Daten der Darstellung der Komplexe 43b, 82, 83 und 85-87 sind in Tabelle 33 zusammengefaßt. Tabelle 34 gibt die Namen, Eigenschaften und Analysendaten dieser Komplexe wieder.

Die Umsetzungen von 41b mit Schwefel, Selen und Dieisenenneacarbonyl erfolgten bei Raumtemp. in Benzol in heterogener Reaktion. Nach beendeter Umsetzung (NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle, in allen Fällen ca 5 h) wurde überschüssiges Reagens abfiltriert, die Filtrate auf wenige ml eingeeengt und die Produkte mit Petrolether im Überschuß ausgefällt. Während 82b und 83b auf diese Weise direkt analysenrein anfielen, konnte 43b auch nach mehrmaligem Umkristallisieren aus THF/Petrolether (3:1)

nicht völlig frei von Verunreinigungen erhalten werden.

Zur Darstellung der Komplexe 85-87 wurde der Phosphansulfid-Komplex 42a vorgelegt und der jeweilige Metallcarbonyl-THF-Komplex in der angegebenen Menge an THF in leichtem Überschuß zugegeben. Nach 20 min Rühren bei Raumtemp. wurde jeweils das Lösungsmittel i.Vak. entfernt und das überschüssige Metallcarbonyl i.Hochvak. absublimiert. Zur weiteren Aufarbeitung der Komplexe 85-87 wurden die Rückstände nach erfolgtem Absublimieren des überschüssigen Metallcarbonyls jeweils in möglichst wenig Toluol gelöst, die Lösungen abfiltriert und anschließend die Komplexe mit Petrolether im Überschuß ausgefällt.

Tabelle 33 Darstellung der Komplexe 43b, 82b, 83b und 85-87

Komplex	Ausgangsverbindung		Reagens		Lösungsmittel		Ausbeute			
	g	mmol	g	mmol	ml		g	[%]		
<u>43b</u>	<u>41b</u>	0.37	0.72	S	0.05	1.56	10	Benzol	0.29	74 ^{a)}
<u>82b</u>	<u>41b</u>	0.41	0.80	Se	0.11	1.39	10	Benzol	0.35	74
<u>83b</u>	<u>41b</u>	0.42	0.81	Fe ₂ (CO) ₉	0.63	1.73	20	Benzol	0.37	67
<u>85</u>	<u>42a</u>	0.68	1.77	CpMn(CO) ₂ THF		1.80	50	THF	0.88	89
<u>86</u>	<u>42a</u>	0.28	0.73	Mo(CO) ₆ THF		0.80	40	THF	0.32	71
<u>87</u>	<u>42a</u>	0.62	1.61	W(CO) ₆ THF		1.70	40	THF	0.79	70

a) nicht analysenrein

Tabelle 34 Charakterisierung der Komplexe 43b, 82b, 83b und 85-87

Komplex	Name	Farbe	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
					C	H	S
<u>43b</u>	Tricarbonyl-thiodimethylphosphorsulfidobis(trimethylphosphor)rhenum	farblos	124 (Zers.)	C ₁₁ H ₂₄ O ₃ P ₃ ReS ₂ (547.6)	Ber. 24.13 Gef. 21.23	4.42 4.18	11.71 13.36
<u>82b</u>	Tricarbonyl-thiodimethylphosphorselenidobis(trimethylphosphor)rhenum	farblos	135	C ₁₁ H ₂₄ O ₃ P ₃ ReSe (594.5)	Ber. 22.23 Gef. 21.78	4.07 4.20	5.39 5.48

Molmasse 596 (EI-MS)

Tabelle 34 (Fortsetzung)

	Name	Farbe	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H S
<u>83b</u>	Tricarbonyl- μ -dimethylthiophosphido(tetracarbonyleisen)bis-(trimethylphosphan)rhenium	dunkel- rot	106	$C_{15}H_{24}FeO_7P_3ReS$ (683.4)	Ber. 26.36 3.54 4.69 Gef. 25.80 3.54 4.84
<u>85</u>	Dicarbonylcyclopentadienyl- μ -(dimethylthiophosphido)-[tricarbonylbis(trimethylphosphan)mangan]	gelb	76 (Zers.)	$C_{18}H_{22}Mn_2O_5P_3S$ (560.3)	Ber. 38.59 5.22 5.72 Gef. 38.83 5.51 5.95
<u>86</u>	Pentacarbonyl- μ -(dimethylthiophosphanthio)-[tricarbonylbis(trimethylphosphan)mangan]	gelb	121	$C_{18}H_{24}MnMoO_8P_3S$ (620.2)	Ber. 30.99 3.90 5.17 Gef. 31.13 3.93 5.26
<u>87</u>	Pentacarbonyl- μ -(dimethylthiophosphanthio)-[tricarbonylbis(trimethylphosphan)mangan]	hell- gelb	141	$C_{18}H_{24}MnO_8P_3SW$ (708.1)	Ber. 27.14 3.42 4.53 Gef. 27.24 3.31 4.53 Molmasse 708 (EI-MS)

ZUSAMMENFASSUNG

Durch gezielte Synthese gelang es, zu den vier bisher bekannten mononuclearen Übergangsmetallcarbonyl-Komplexen mit funktionellen Trimethylstannylthio- bzw. Mercapto-Liganden, weitere acht neue derartige Verbindungen mit den Zentralatomen Molybdän, Wolfram, Mangan und Rhenium hinzuzufügen. Hierbei wurde in einem Fall als Nebenprodukt mit $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{CO})_3\text{Re}]_2\text{S}$ der erste bekannte Schwefelkomplex erhalten, in dem nur zwei Metallatome miteinander verbrückt sind, die nicht über eine Metall-Metall-Bindung verfügen und in dem der Schwefel keinen weiteren Substituenten trägt. Die präparativ am einfachsten zugänglichen mononuclearen Mercapto- bzw. Trimethylstannylthio-Komplexe wurden hinsichtlich der Reaktivität der S-H- bzw. der S-Sn-Bindung eingehend untersucht. Die hierbei erzielten Ergebnisse sowie die Eigenschaften der in Folgereaktionen erhaltenen Verbindungen sind im folgenden kurz zusammengefaßt.

1. Der Substituent X am Schwefel in Komplexen des Typs $\text{L}_n\text{M-S-X}$ konnte in einigen Fällen gezielt variiert werden. Entgegen der zu Beginn dieser Arbeit gehegten Hoffnung ließ sich dies jedoch nicht in beliebiger Weise durchführen. Bezüglich der synthetischen Möglichkeiten zeigten sich deutliche Unterschiede zwischen den Mercapto- und den Trimethylstannylthio-Verbindungen sowie zwischen den Komplexen mit Mangan und mit Rhenium als Zentralatom.

a) Die Mercapto- und Trimethylstannylthio-Komplexe des Mangans und des Rheniums ließen sich durch Umsetzung der Mercapto-Komplexe mit Me_3SnCl in Gegenwart von Triethylamin bzw. durch Umsetzung der Trimethylstannylthio-Komplexe mit HCl gegenseitig ineinander überführen.

b) Die sehr thiophile Element-Halogen-Verbindung Me_2AsCl sowie in einem untersuchten Fall auch Acetylchlorid setzten sich unter HCl -Abspaltung mit den Mercapto-Komplexen zu Metall-S- AsMe_2 - bzw. Metall-S- COCH_3 -Verbindungen um.

c) Aus HgO und $(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{CO})_3\text{Mn-SH}$ bildete sich, analog zum Verhalten organischer Mercaptane das erwartete Mercaptid $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{CO})_3\text{Mn-S}]_2\text{Hg}$.

d) Die Trimethylstannylthio-Komplexe des Mangans und des Rheniums reagierten unter Me_3SnCl -Eliminierung mit Me_2AsCl und CH_3COCl zu den unter b) beschriebenen Produkten. Bei der Umsetzung mit Me_2PCl entstand aus dem Rheniumkomplex

die erwartete Metall-Thiophosphan-Verbindung (Re-S-P-Anordnung), während sie aus dem Mangankomplex unter Isomerisierung die Metall-Phosphansulfid-Verbindung (Mn-P=S-Anordnung) bildete. Dies konnte dadurch gezeigt werden, daß sich der Rheniumkomplex an der endständigen Dimethylphosphan-Funktion mit elementarem Schwefel sowie mit Selen oxidieren ließ und daß durch seine Umsetzung mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, das erwartete $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Derivat erhalten werden konnte. Dagegen reagierte die isomere Manganverbindung in allen drei Fällen nicht.

e) In den Komplexen $(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{CO})_3\text{M-S-SnMe}_3$ (M= Mn, Re) war die Rhenium-Schwefel-Bindung deutlich inerte als die Mangan-Schwefel-Bindung. So trat bei Umsetzung des Mangan-Komplexes mit Element-Halogen-Verbindungen bevorzugt Mn-S-Spaltung unter Bildung des Halogenkomplexes $(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{CO})_3\text{Mn-Hal}$ ein. Eine ähnliche unerwünschte Reaktion wurde bei Umsetzungen des Rheniumkomplexes mit Element-Halogeniden nicht beobachtet. Dieser ließ sich auch mit Dihalogenelement-Verbindungen gezielt umsetzen. So entstand mit MeAsCl_2 in einer 1:1-Stöchiometrie der Reaktanden ein funktioneller Rhenium-Thioarsan-Chlor-Komplex der sich weiter zum Thioarsansulfid-verbrückten Zweikernkomplex mit Re-S-As-S-Re-Gerüst umsetzen ließ. Ebenso konnten mit Me_2SnCl_2 bzw. S_2Cl_2 in einer 2:1-Stöchiometrie ein Schwefel-Zinn-Schwefel-verbrückter Rhenium-Zweikernkomplex bzw. ein über vier Schwefelatome verbrückter Dirhenium-Komplex erhalten werden.

2. Die an den Mercapto-Komplexen des Mangans und Rheniums durchgeführten Umsetzungen ließen sich in allen untersuchten Fällen auf die Wolfram-SH-Komplexe $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W-SH}$ und $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W-SH}$ übertragen. Da sich sowohl die Ausgangs-Mercapto-Komplexe als auch sämtliche erhaltenen Derivate als sehr zersetzlich erwiesen, wurden diese Reaktionen nur cursorisch untersucht. Als noch empfindlicher und weniger nutzbar erwies sich der Komplex $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{Mo-SH}$.

3. Die Komplexe $(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{CO})_3\text{M-S-AsMe}_2$ (M= Mn, Re) wurden durch Schwefel und Selen am endständigen Dimethylarsan-Substituenten oxidiert. Sie ließen sich durch Umsetzung mit Metallecarbonyl-THF-Komplexen zum Aufbau von Schwefel-Dimethylarsen-verbrückten Zweikernkomplexen nutzen. Ebenso lieferten sie Drei-

kernkomplexe durch nucleophile Spaltung der Metall-Metall-Bindung in ligand-verbrückten Zweikernkomplexen.

4. Durch gemeinsame Reaktion in der Ligandensphäre von zwei Komplexen, nämlich durch Umsetzung der Trimethylstannylthio-Verbindungen mit Übergangsmetallcarbonyl-Dimethylchlorarsan-Komplexen, konnten einige Schwefel-Arsen-verbrückte Zweikernkomplexe in unabhängiger Synthese und zwei weitere derartige Verbindungen neu dargestellt werden.



L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- 1) H. Vahrenkamp, Angew. Chem. 87, 363 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 14, 322 (1975).
- 2) H. Vahrenkamp, Angew. Chem. 90, 403 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 17, 379 (1978).
- 3) M.N. Hughes: The Inorganic Chemistry of Biological Processes. Wiley, London 1972.
- 4) G.L. Eichhorn (Herausg.): Inorganic Biochemistry, 2 Bände, Elsevier, Amsterdam 1973.
- 5) W. Lovenberg (Herausg.): Iron Sulfur Proteins, 3 Bände, Academic Press, New York 1973-1977.
- 6) D.O. Hall, R. Cammack und K.K. Rao, Chem. Unserer Zeit 11, 165 (1977).
- 7) Y.I. Shetna, Biochim. Biophys. Acta 205, 58 (1970).
- 8) C.D. Stout, Nature 279, 83 (1979).
- 9) D.C. Yoch, J.R. Benemann, R.C. Valentine und D.I. Arnon, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 64, 1404 (1969).
- 10) M.H. Emtage, T.A. Kent, B.H. Huyn, J. Rawlings, W.H. Orme-Johnson und E. Münck, J. Biol. Chem. 255, 1793 (1980).
- 11) C.D. Stout, D. Ghosh, V. Pattabhi und A.H. Robbins, J. Biol. Chem. 255, 1797 (1980).
- 12) G. Palmer in P.D. Boyer (Herausg.): The Enzymes, Bd. 12, S. 1-56, Academic Press, New York 1975.
- 13) K.T. Yasunobu, H.F. Mower und O. Hayaishi (Herausg.): Iron und Copper Proteins, Plenum Press, New York 1976.
- 14) W.O. Gillum, L.E. Mortenson, J.S. Chen und R.H. Holm, J. Am. Chem. Soc. 99, 584 (1977).
- 15) R.H. Holm, Endeavour 34, 38 (1975).
- 16) L. Markó, G. Bor und G. Almasy, Chem. Ber. 94, 847 (1961).
- 17) S.A. Khattab, L. Markó, G. Bor und B. Markó, J. Organomet. Chem. 1, 373 (1964).
- 18) H. Greenfield, S. Metlin, M. Orchin und I. Wender, J. Org. Chem. 23, 105 (1958).

- 19) F. Richter und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 90, 474 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 17, 444 (1978).
- 20) F. Richter und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 90, 916 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 17, 864 (1978).
- 21) F. Richter und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 91, 566 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 18, 531 (1979).
- 22) F. Richter, H. Beurich und H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* 166, C5 (1979).
- 23) F. Richter und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 92, 66 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 19, 65 (1980).
- 24) F. Richter, Dissertation, Freiburg 1980.
- 25) A.L. Robinson, *Science* 194, 1150 (1976).
- 26) H. Vahrenkamp, *Struct. Bonding* (Berlin) 32, 1 (1977).
- 27) J.R. Norton in *Fundamental Research In Homogenous Catalysis* (M. Tsutsui, R. Ugo), 1. Aufl., S. 99, Plenum Press, New York und London 1977.
- 28) G.A. Catton, C.F.C. Jones, M.J. Mays, J.A.S. Howell, *Inorg. Chim. Acta* 20, L41 (1976).
- 29) L.M. Laine, R.G. Rinker und P.C. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 252 (1977).
- 30) M.G. Thomas, W.R. Pretzer, B.F. Beier, F.J. Hirsekorn und E.L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 743 (1977).
- 31) R.C. Ryan, C.U. Pittman, J.P. O'Connor, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 1986 (1977).
- 32) J.R. Shapley, *Strem Chemiker* 6, 3 (1978).
- 33) G. Huttner, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* 27, 261 (1979).
- 34) V. Küllmer und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 109, 1560 (1976).
- 35) V. Küllmer und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 109, 1569 (1976).
- 36) A.G. Osborne und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. A* 1966, 1143.
- 37) R.B. King und N. Welcman, *Inorg. Chem.* 8, 2540 (1969).
- 38) J.L. Davidson und D.W.A. Sharp, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1973, 1957.
- 39) W. Ehrl und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 105, 1471 (1972).
- 40) D.D. Watkins Jr. und T.A. George, *J. Organomet. Chem.* 102, 71 (1975).
- 41) R.B. King und M.B. Bisnette, *Inorg. Chem.* 4, 482 (1965).

- 42) R. Havlin und G.R. Knox, Z. Naturforsch. 21b, 1108 (1966).
- 43) W. Beck, W. Danzer und G. Thiel, Angew. Chem. 85, 625 (1973);
Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12, 582 (1973).
- 44) W. Hieber und K. Heinike, Z. Naturforsch. 16b, 554 (1961).
- 45) V. Küllmer und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 110, 3799 (1977).
- 46) V. Küllmer, Dissertation, Freiburg 1977.
- 47) M. Herberhold und G. Süß, Angew. Chem. 88, 375 (1976); Angew. Chem.,
Int. Ed. Engl. 15, 366 (1976).
- 48) M. Herberhold und G. Süß, J. Chem. Research (S), 1977, 246.
- 49) R.G.W. Gingerich und R.J. Angelici, J. Am. Chem. Soc. 101, 5604 (1979).
- 50) H. Hausmann, M. Höfler, T. Kruck und H.W. Zimmermann, Chem. Ber.
114, 975 (1981).
- 51) V. Küllmer und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 110, 3810 (1977).
- 52) H. Goldwhite und S. Coffey (Herausg.) in Rodd's: Chemistry of Carbon
Compounds, Bd. 1B, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam 1965.
- 53) N. Kharasch (Herausg.): Organic Sulphur Compounds, Bd. 1, Pergamon
Press, Oxford 1961.
- 54) M.E. Peach in S. Patai (Herausg.): The Chemistry of the Thiol Group,
Bd. 2, S 721-784, Wiley, London 1974.
- 55) G. Capozzi und G. Modena in S. Patai (Herausg.): The Chemistry of the
Thiol Group, Bd. 2, S 785-840, Wiley, London 1974.
- 56) D.P.N. Satchell, Chem. Soc. Rev. 6, 345 (1977).
- 57) A. Schöberl und A. Wagner in Houben-Weyl: Methoden der organischen
Chemie, Bd. IX, S 3-147, 4. Aufl. (1955).
- 58) S. Oae (Herausg.): Organic Chemistry of Sulfur, Plenum Press, New York
1977.
- 59) H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 103, 3580 (1970).
- 60) W. Beck, W. Danzer und R. Höfer, Angew. Chem. 85, 87 (1973); Angew. Chem.
Int. Ed. Engl. 12, 77 (1973).
- 61) M.K. Chaudhuri, A. Haas und N. Welcman, J. Organomet. Chem. 85, 85 (1975).
- 62) A. Haas und W. Klug, Chem. Ber. 101, 2617 (1968).

- 63) A. Haas und H. Reinke, Chem. Ber. 102, 2718 (1969).
- 64) H.J. Langenbach, unveröffentlicht.
- 65) V. Küllmer, E. Röttinger und H. Vahrenkamp, Z. Naturforsch. 34b, 224 (1979).
- 66) W. von E. Doering und L.H. Knox, J. Am. Chem. Soc. 79, 352 (1957).
- 67) H. Beurich und H. Vahrenkamp, Angew. Chem. 90, 915 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 17, 864 (1978).
- 68) H. Beurich, Dissertation, Freiburg 1980.
- 69) F. Richter, unveröffentlicht.
- 70) F.A. Cotton und G. Wilkinson, Anorganische Chemie, 3. Aufl., S 748,9, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1974.
- 71) R. Kury, Diplomarbeit, Freiburg 1977.
- 72) R.H. Reimann und E. Singleton, J. Organomet. Chem. 59, 309 (1973).
- 73) R.H. Reimann und E. Singleton, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 841.
- 74) C.A. Tolman, J. Am. Chem. Soc. 92, 2953 (1970); 92, 2956 (1970).
- 75) C.A. Tolman, Chem. Rev. 77, 313 (1977).
- 76) E. Röttinger, V. Küllmer und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. 150, C6 (1978).
- 77) V. Küllmer, E. Röttinger und H. Vahrenkamp, Z. Naturforsch. 34b, 217 (1979).
- 78) E. Röttinger, Dissertation, Freiburg 1980.
- 79) E. Röttinger, V. Küllmer und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 110, 1216 (1977).
- 80) C.P. Kubiak und R. Eisenberg, J. Am. Chem. Soc. 99, 6129 (1977).
- 81) H. Schmidbaur, R. Franke und J. Eberlein, Chem.-Ztg. 99, 91 (1975).
- 82) C. Mealli, S. Midollini und L. Sacconi, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1975, 765.
- 83) M.G.B. Drew, P.C.H. Mitchell und C.F. Pygall, Angew. Chem. 88, 855 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 784 (1976).
- 84) D.A. Brown und R.T. Sane, J. Chem. Soc. A 1971, 2088.
- 85) F. Zingales, U. Sartorelli und A. Trovati, Inorg. Chem. 6, 1246 (1967).
- 86) P.M. Treichel und J.J. Benedict, J. Organomet. Chem. 17, P 37 (1969).

- 87) R. Müller, Dissertation, Freiburg 1980.
- 88) R.J. Angelici, F. Basolo und A.J. Poë, J. Am. Chem. Soc. 85, 2215 (1963).
- 89) B.L. Booth und R.N. Haszeldine, J. Chem. Soc. A 1966, 157.
- 90) W. Hieber, V. Frey und P. John, Chem. Ber. 100, 1961 (1967).
- 91) W. Hieber, W. Opavsky und W. Rohm, Chem. Ber. 101, 2244 (1968).
- 92) L.W. Yarbrough und M.B. Hall, Inorg. Chem. 17, 2269 (1978).
- 93) W.A.G. Graham, Inorg. Chem. 7, 315 (1968).
- 94) D.A. Brown und W.J. Chambers, J. Chem. Soc. A, 1971 2083.
- 95) R.F. Fenske und R.L. De Kock, Inorg. Chem. 9, 1053 (1970).
- 96) R.K. Harris, Can. J. Chem. 42, 2275 (1964).
- 97) R.K. Harris, Inorg. Chem. 5, 701 (1966).
- 98) U. Koelle, J. Organomet. Chem. 133, 829 (1977).
- 99) E. Lindner, K.-W. Rodatz und J.-P. Gumz, Chem. Ber. 111, 125 (1978).
- 100) S. Hoehne, E. Lindner und J.-P. Gumz, Chem. Ber. 111, 3818 (1978).
- 101) F. Seel und H. Keim, Chem. Ber. 112, 2278 (1979).
- 102) E.W. Abel, D.A. Armitage und D.B. Brady, Trans. Faraday Soc. 62, 3549 (1966).
- 103) W. Strohmeier und F.J. Müller, Chem. Ber. 102, 3608 (1969).
- 104) D.H. Williams und I. Fleming: Spektroskopische Methoden zur Strukturauklärung, 3. Aufl., S 66, Thieme Verlag, Stuttgart 1975.
- 105) W. Malisch, R. Janta und G. Künzel, Z. Naturforsch. 34b, 599 (1979).
- 106) V. Küllmer und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 110, 237 (1977).
- 107) W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 103, 3563 (1970).
- 108) P. Kalck, R. Pince und R. Poilblanc, J. Organomet. Chem. 24, 445 (1970).
- 109) W. Malisch und M. Kuhn, Angew. Chem. 86, 51 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 85 (1974).
- 110) E. Lindner und H. Dreher, J. Organomet. Chem. 105, 85 (1976).
- 111) E. Lindner und B. Schilling, J. Organomet. Chem. 117, C93 (1976).
- 112) Pham Ba Chi und F. Kober, Chemiker-Zeitung 103, 22 (1979).
- 113) E. Lindner und H. Dreher, J. Organomet. Chem. 55, 347 (1973).
- 114) E. Lindner und W.-P. Meier, J. Organomet. Chem. 51, C14 (1973).
- 115) E. Lindner und W.-P. Meier, J. Organomet. Chem. 67, 277 (1974).

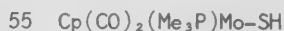
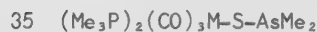
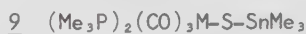
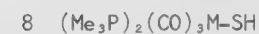
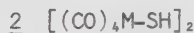
- 116) E. Lindner und H. Dreher, Angew. Chem. 87, 447 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 14, 416 (1975).
- 117) E. Lindner und H. Dreher, J. Organomet. Chem. 104, 331 (1976).
- 118) E. Lindner und W.-P. Meier, J. Organomet. Chem. 114, 67 (1976).
- 119) W.-P. Meier, J. Strähle und E. Lindner, Z. anorg. allg. Chem. 424, 154 (1976).
- 120) E. Lindner und W.-P. Meier, Chem. Ber. 109, 3323 (1976).
- 121) E. Lindner und B. Schilling, J. Organomet. Chem. 114, C23 (1976).
- 122) E. Lindner und B. Schilling, Chem. Ber. 110, 3266 (1977).
- 123) E. Lindner und B. Schilling, Chem. Ber. 110, 3725 (1977).
- 124) E. Lindner und B. Schilling, Chem. Ber. 110, 3889 (1977).
- 125) E. Lindner und K.-W. Rodatz, Z. anorg. allg. Chem. 437, 162 (1977).
- 126) G. Munding, B. Schilling, M. Weishaupt, E. Lindner und J. Strähle, Z. anorg. allg. Chem. 437, 169 (1977).
- 127) S. Hoehne, E. Lindner und B. Schilling, J. Organomet. Chem. 139, 315 (1977).
- 128) E. Lindner, F. Bouachir, M. Weishaupt, S. Hoehne und B. Schilling, Z. anorg. allg. Chem. 456, 163 (1979).
- 129) E. Lindner, S. Hoehne und K.-W. Rodatz, Z. Naturforsch. 34b, 520 (1979).
- 130) E. Lindner, G. von Au und H.-J. Eberle, Z. Naturforsch. 33b, 1296 (1978).
- 131) E. Lindner, A. Rau und S. Hoehne, Angew. Chem. 91, 568 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 18, 534 (1979).
- 132) E. Lindner und G. von Au, Z. Naturforsch. 35b, 1104 (1980).
- 133) W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 106, 2563 (1973).
- 134) H.J. Langenbach und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 110, 1195 (1977).
- 135) E. Keller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 110, 430 (1977).
- 136) H.J. Langenbach, Dissertation, Freiburg 1980.
- 137) H.J. Langenbach und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 112, 3390 (1979).
- 138) H.J. Langenbach, E. Röttinger und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 113, 42 (1980).
- 139) H.J. Langenbach, E. Keller und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. 191, 95 (1980).

- 140) H.J. Langenbach und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. 191, 391 (1980)
- 141) H.J. Langenbach und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 113, 2189 (1980).
- 142) R. Müller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. im Druck.
- 143) P. Vedder, Diplomarbeit, Freiburg 1974.
- 144) W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 104, 3261 (1971).
- 145) C.S. Kraihanzel und C.M. Bartish, J. Am. Chem. Soc. 94, 3572 (1972).
- 146) H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 105, 3574 (1972).
- 147) C.S. Kraihanzel, J. Organomet. Chem. 73, 137 (1974).
- 148) M. Höfler und M. Schnitzler, Chem. Ber. 107, 194 (1974).
- 149) R. Müller und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. 150, C11 (1978).
- 150) W. Schöniger, Microchim. Acta (Wien) 1955, 123.
- 151) H. Wagner, Microchim. Acta (Wien) 1957, 19.
- 152) T. Madach, Dissertation, Freiburg 1980.
- 153) R.B. King in "Organometallic Syntheses" (J.J. Eisch, R.B. King),
1. Aufl., Bd. 1, Academic Press, New York 1965.
- 154) T.S. Piper und G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem. 3, 104 (1956).
- 155) T.S. Piper, F.A. Cotton und G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem. 1,
165 (1955).
- 156) E.W. Abel und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1959, 1501.
- 157) E.V. Zappi und V. Deulofen, Bull. Soc. Chim. France 43, 1230 (1923).
- 158) E.W. Abel und D.A. Armitage, Adv. Organomet. Chem. 5, 1 (1967).
- 159) R.K. Ingham, S.D. Rosenberg und H. Gilman, Chem. Rev. 60, 459 (1960).
- 160) W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, Syn. React. Inorg. Metal.-org.
Chem. 4 (2), 149 (1974).
- 161) L. Maier, Chem. Ber. 94, 3051 (1961).
- 162) H.E. Ulmer, L.C.D. Groeneweghe und L. Maier, J. Inorg. Nucl. Chem. 20,
82 (1962).
- 163) G.P. van der Kelen, Bull. Soc. Chim. Belg. 65, 343 (1956).

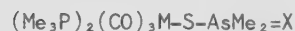
VERZEICHNIS
DER
WICHTIGSTEN
KOMPLEXE



Das Symbol M steht in der nachfolgenden Übersicht in allen Fällen für Mn oder Re. Die Kleinbuchstaben a und b im Zusammenhang mit Substanznummern bezeichnen stets Mangan- bzw. Rhenium-haltige Komplexe. Hierbei steht immer a für M= Mn und b für M= Re.



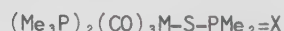
Komplexe des Typs



X=



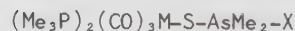
Komplexe des Typs



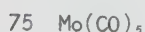
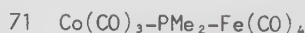
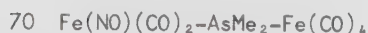
X=



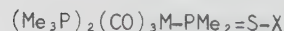
Komplexe des Typs



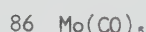
X=



Komplexe des Typs



X=



L e b e n s l a u f

Am 16. Juli 1948 wurde ich als Sohn des Alois Kury und seiner Ehefrau Lina, geb. Bleiler, in Emmendingen geboren. Von April 1955 bis März 1960 besuchte ich die Volksschule in Teningen und anschließend das Karl-Friedrich-Gymnasium in Emmendingen, wo ich im Juni 1968 die Reifeprüfung ablegte. Nach zweijährigem Wehrdienst begann ich im Wintersemester 1970/71 mit dem Studium der Chemie an der Albert-Ludwig-Universität in Freiburg. Nach einer kurzen Studienunterbrechung aus familiären Gründen bestand ich hier im Dezember 1977 die Diplomchemiker-Hauptprüfung. Seit März 1977 war ich zunächst als wissenschaftliche Hilfskraft und später als wissenschaftlicher Angestellter mit Aufgaben im Chemischen Praktikum für Geologen und Mineralogen, im Anorganischen Fortgeschrittenenpraktikum und im Analytischen Grundpraktikum betraut. Die nun vorliegende Doktorarbeit begann ich im Januar 1978 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie unter der Leitung von Prof. Dr. H. Vahrenkamp.

